Über die Wärmekapazität von Metallen und Metallverbindungen zwischen 18–600°.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Paul Schübel

aus Bremen

Göttingen 1913.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg

1914.

Tag der mündlichen Prüfung 25. Februar 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. TAMMANN.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Aus Dank meinen lieben Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0147

Um über die Änderung der Wärmekapazität bei höheren Temperaturen Bestimmtes aussagen zu können, fehlt es noch an genügendem und genauem Versuchsmaterial.

Die in Zürich untersuchten Metalle Al[1], Cr[2], Mg[3], Mn[4,5], Li[4,5], Ca[4], deren spezifische Wärme bei tiefen wie auch bei hohen Temperaturen untersucht ist, ergaben einen Wendepunkt in der Änderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur, und LAEMMEL[5] hält Kurven mit einem Wendepunkt typisch für den Verlauf der Wärmekapazität aller Grundstoffe auf Grund seiner Untersuchungen der spezifischen Wärme am Lithium.

Beobachtungsmaterial. Untersucht wurden von mir die von SCHIMPFF[6] untersuchten Metalle mit Ausnahme von Si und Au; also die Metalle Mg, Al, Cr, Fe, Ni, Co, Sb, Pb, Bi, Cu, Zn, Ag, Sn. Von den Metallverbindungen wurden untersucht Cu_2Mg, Cu_3Al, CuAl, $CuAl_2$, Cu_3Sb, Cu_2Sb, AgMg, Ag_3Al, Ag_2Al, Ag_3Sb, $MgZn_2$, Ni_2Mg, Ni_3Sn, Co_2Sn, FeSi, Ni_2Si, NiSi und Mg_2Si.

Über die chemische und homogene Zusammensetzung der untersuchten Stoffe hat SCHIMPFF genaue Angaben gemacht.

Versuchsmethode. Einfluß der Fehlerquellen und Genauigkeit der Methode.

In einem elektrischen Widerstandsofen wurden die zu untersuchenden Metalle auf eine bestimmte Temperatur gebracht und in das Kalorimetergefäß übergeführt, welches fest aufgestellt war.

---

[1] BONTSCHEW, Dissertation, Zürich 1900.
[2] ADLER, Dissertation, Zürich 1902.
[3] BRUNNER, Dissertation, Zürich 1906, 48 S.
[4] RUD. LAEMMEL, *Drud. Ann.* **16** (1905), 551.
[5] RUD. LAEMMEL, *Drud. Ann.* **23** (1907), 63.
[6] *Zeitschr. phys. Chem.* **71** (1910), 257.

Hierbei treten außer den gewöhnlichen Fehlerquellen einer kalorimetrischen Messung nach der Mischungsmethode noch solche auf, welche bedingt sind erstens durch die Abkühlung des zu untersuchenden Körpers bei seiner Überführung aus dem Ofen in das Kalorimeter und zweitens durch den Wärmeverlust, hervorgerufen dadurch, daß der heiße Körper die Kalorimeterflüssigkeit zum Verdampfen bringt.

Die Wärmestrahlung des Kalorimeters wurde nach dem Rumfordschen Verfahren ermittelt. Bei den einzelnen Versuchen wurden die Temperaturen des Kalorimeters möglichst so gewählt, daß sie sich vor dem Einwurf des zu untersuchenden Körpers etwas unterhalb, nach dem Temperaturausgleich etwas oberhalb der Zimmertemperatur befanden.

Die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit wurde von 20 zu 20 Sekunden vor und nach dem Einwurf des Regulus abgelesen und hieraus der Temperaturanstieg Δt graphisch bestimmt. Dieser bewegte sich bei meinen Versuchen in den Grenzen von 0.5 und 1.4°.

Wie bei Schimpff[1] überstieg die Änderung der Temperatur in der Vor- und Nachperiode pro 20 Sekunden fast nie 0.005°. Der von Schimpff angegebene maximale Fehler von 0.15% für die graphische Bestimmung des Temperaturanstieges gilt also auch für meine Ermittelungen von Δt.

Der durch die Abkühlung des heißen Regulus verursachte Fehler verringert sich mit der Zeit, die der zu untersuchende Körper in der Luftschicht zwischen Ofen und Kalorimeter verweilt. Bei meinen Versuchen fiel der Körper frei, zunächst 15 cm im Ofen und dann die 5 cm betragende Luftschicht zwischen Ofenöffnung und dem Wasserspiegel des Kalorimeters.

Die Zeit, welche der Regulus zum Durchfallen der Luftschicht braucht, berechnet sich nach der Formel für den freien Fall $s = {}^1/_2\, gt^2$ zu 0.01 Sekunden, als Differenz der Fallzeiten von der Anfangslage des Regulus im Ofen bis zum Wasserspiegel des Kalorimeters und von der Anfangslage bis zur Ofenöffnung.

Nach den Versuchen von Behn[2] und den Ausführungen von Schimpff[3] hierüber ist es wahrscheinlich, daß die Abkühlung während dieser Zeit auch bei höheren Temperaturen zu vernachlässigen ist.

[1] l. c. S. 263.

[2] Behn brachte einen Kupferzylinder mit eingeführtem Thermoelement auf − 186° und schwenkte ihn in der Zimmerluft. Er fand pro Sekunde eine Temperaturerhöhung von 0.3%.

[3] *Zeitsch. phys. Chem.* **71** (1910), 267.

Ein von mir ausgeführter Versuch bestätigte dies. Um den Wärmeverlust zu finden, verlangsamte ich die Fallgeschwindigkeit, so daß der Regulus zum Durchfallen der Luftschicht 0.1 Sekunde länger brauchte. In beiden Fällen bestimmte ich die mittlere spezifische Wärme von 18—500° für Nickel. Es ergab sich im Mittel

$$1.\ C_{18}^{500} = 0.1252$$
$$2.\ C_{18}^{500} = 0.1250$$

Die Differenz von 0.0002 liegt innerhalb der Summe aller anderen Fehler; sie ist die Wirkung der Verlängerung der Fallzeit des Regulus auf das zehnfache der normalen Fallzeit, welche der Körper bei der Bestimmung seiner spezifischen Wärme braucht, um die 5 cm betragende Luftschicht zu durchfallen.

Meine Versuchsanordnung bei obigem Versuch war folgende. Durch ein Kapillarrohr, welches im Asbestverschluß am oberen Ende des Ofens saß, führte ein 0.1 mm dicker Platindraht. Dieser war mit einem Faden verknüpft, welcher über zwei Rollen durch einen aus zwei Stromzuführungen bestehenden Kontakt führte. An dem einen hakenförmigen Ende des Platindrahtes im Ofen hing der Regulus; am anderen Ende konnte an einem unter einer leichten Kupferscheibe angebrachten Haken ein Gegengewicht angebracht werden. Vom Haken war bis zu einem festen Punkt ein dünner Eisendraht gezogen, welcher auf zwei Polen einer Stromzuleitung lag, so daß der Eisendraht leicht durch Kurzschluß durchbrannte, worauf der Fall begann. Wenn die Kupferscheibe an den Kontakt schlug, so wurde der Haken, an dem der zu untersuchende Körper hing, aufgebogen, so daß der Regulus sich dicht über dem Wasserspiegel loslöste; zu gleicher Zeit schloß sich automatisch der Deckel (vgl. S. 9 u. f.).

Fällt der heiße Regulus ins Wasser, so hört man bei 300° starkes Zischen und bei 600° beobachtet man kleine Dampfblasen, welche durch ihr Entweichen dem Kalorimeter Wärme entziehen. Um das Entweichen der Dampfblasen zu verhindern, versah ich das Kalorimeter mit einem Deckel. Die Öffnung dieses Deckels wurde durch einen Verschluß automatisch geschlossen in dem Augenblick, wo der Regulus durch die Öffnung fiel. Die Werte c_{18}^{600} bei offenem Verschluß sind im Mittel 1% kleiner als solche bei geschlossenem Deckel.

Die Genauigkeit der Resultate hängt in erster Linie ab von der Empfindlichkeit des in die Kalorimeterflüssigkeit tauchenden

Thermometers und der Schnelligkeit mit der das Thermometer den Temperaturschwankungen des Wasserbades folgt. Die Thermometerskala war in 0.01° eingeteilt und gestattete 0.001° zu schätzen.

Die Fehler der einzelnen Manipulationen können nur geschätzt werden; die Fehlersumme vom Endresultat kann aus den Abweichungen vom Mittelwert beurteilt werden. Die erhaltenen Resultate weichen selten vom Mittelwert bis zu 1% ab; die durchschnittlichen Abweichungen betragen 0.4%. Da die Abweichungen in denselben Grenzen wie bei SCHIMPFF liegen, so ergibt sich auch bei meinen Bestimmungen der Wärmekapazität die maximale Fehlergrenze zu 1%.

Apparate.

Kalorimeter. Zu den Bestimmungen der mittleren spezifischen Wärme $c^t_{1\,8}$ wurden zwei aus 0.1 mm dünnem Kupferblech angefertigte Kalorimeter benuzt, und zwar bis 300° ein offenes 400 ccm fassendes, bis 600° ein Deckelkalorimeter mit 1000 ccm Inhalt.

Der wahre Wasserwert eines Kalorimeters ist natürlich nur empirisch genau zu finden, am einfachsten wohl, indem man den Wasserwert berechnet aus dem Temperaturanstieg, welcher dem Wärmeinhalte eines Körpers bei bestimmter Temperatur entspricht. Der Wasserwert wurde mittels eines Silberregulus bestimmt, wobei die spezifische Wärme des Silbers zwischen 18 und 100° zu 0.0560[1] angenommen wurde. Für den Wasserwert ergab sich für das offene Kalorimeter aus vier Beobachtungen

402.8
402.6
402.6
402.4
402.6

Für das Deckelkalorimeter ergaben sich folgende Beobachtungen und das Mittel daraus

1010.9
1009.8
1012.0
1010.9

Das Kalorimeter *A* (Fig. 1, Grundriß) stand in einem als Schutzhülle dienenden Blechzylinder *B*, welcher von einem größeren Wasserbade *W* umgeben war, dessen äußere Wände zum Wärmeschutz mit

[1] 0.0560 entspricht dem von SCHIMPFF genommenen Mittelwert von fünf Beobachtern (vgl. SCHIMPFF, l. c. Tabelle 2, S. 277).

Filz umgeben waren. Die Gefäße wurden in ihrer gegenseitigen Lage durch Korkschneiden festgehalten, welche auf Messingschrauben gekittet waren; die zu den Schrauben passenden Muttern waren auf den Blechzylinder gelötet, welcher den Muttern entsprechend durchbohrt war. Durch Hineindrehen der Schrauben in die Muttern war es möglich das Kalorimeter nach einem Versuche schnell herauszunehmen, zu trocknen, mit Wasser zu füllen und für einen neuen Versuch wieder einzustellen, worauf die Schrauben fest angezogen wurden. Diese Art der Befestigung des Kalorimeters war deshalb nötig, weil das Kalorimeter beim Öffnen des Deckels leicht aus seiner Lage verschoben wurde.

Automatisches Öffnen und Schließen des Schiebedeckels. Der Schiebedeckel des Kalorimeters wurde kurz vor einem Versuch über die Deckelöffnung hinweggezogen, wodurch sich die mit dem Schieber verknüpften Federn[1] f und f_1 spannten. Nun wurde der Ofen über das Kalorimeter gebracht; in dem Augenblick wo sich die Öffnung des Ofens und des Kalorimeters senkrecht untereinander befanden, wurde durch einen sich schließenden Kontakt der Aufhängedraht eines

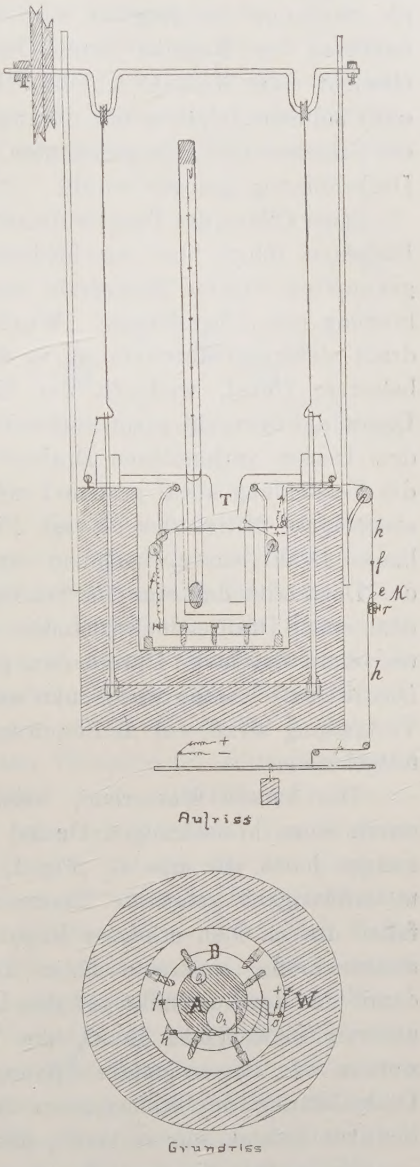

Fig. 1.

[1] Die Federn sind aus 0.5 mm dickem Stahldraht auf der Drehbank angefertigt. Ihre Anordnung geht aus der Fig. 1 (Aufriß und Grundriß) so deutlich hervor, daß ich sie nicht beschrieben habe.

Gewichtes und des Regulus durchbrannt, worauf beide Körper zu fallen begannen. Der Fallweg des Gewichtes, welcher etwas größer als derjenige des Regulus war, wurde so eingestellt, daß, gleich nachdem der Regulus durch die Deckelöffnung fiel, das fallende Gewicht einen Kontakt schloß. Hierdurch wurde der den Schieber offen haltende Draht u in o durchgebrannt (Fig. 1, Grundriß), worauf der Schieber durch die gespannten Federn f und f_1 wieder über die Deckelöffnung gezogen wurde.

Zum Öffnen des Deckels diente folgende Anordnung. Von einem Hebelarm führte über verschiedene Rollen eine Darmsaite mit daran geknüpftem dünnen Eisendraht zum Deckel (in Fig. 1 ist diese Verbindung mit h bezeichnet). Wurde der den Hebel haltende Eisendraht elektrisch durchbrannt, so senkte sich der mit einem Gewicht belastete Hebel, wodurch der Kalorimeterverschluß sich öffnete. Damit das Gewicht nicht ruckweise fiel, was ein Zerreißen des mit dem Deckel verbundenen Drahtes zur Folge gehabt hätte, mußte die Verbindung straff gespannt sein; dies erreichte ich durch ein eingefügtes Mittelstück M (vgl. Fig. 1). Ein mehrere Zentimeter langer Draht wurde, nachdem von den noch freien Enden e und f der Darmsaite das eine als Schlinge geknotet und das andere mit dem einen Drahtende verbunden worden war, durch die Schlinge und dann durch die Durchbohrung einer Klemmschraube r gesteckt. Die Klemmschraube wurde nun auf dem Drahte verschoben bis die Verbindung straff war und dann mit dem Draht durch eine Schraube festgeklemmt.

Das äußere Wasserbad, welches das Kalorimeter umgab, war durch einen kreisförmigen Deckel abgeschlossen, welcher zwei Öffnungen hatte, die eine O_1 (Fig. 1, Grundriß) für das in die Kalorimeterflüssigkeit getauchte Thermometer, die andere O_2 zum Durchfallen des im Ofen erhitzten Regulus. Die Deckelöffnung des Kalorimeters mußte senkrecht unter die Öffnung O_2 gebracht werden, damit der Regulus nicht auf den Deckel fiel. Erst nachdem an der unteren Deckelfläche in O_2 ein kreisförmiger Trichter angelötet worden war, dessen untere Öffnung denselben Durchmesser wie die Deckelöffnung des Kalorimeters hatte und sich einige Millimeter hierüber befand, war es leicht, das Kalorimeter richtig einzustellen.

Es mußte ferner dafür gesorgt werden, daß der Ofen beim Drehen über das Kalorimeter in dem Augenblick festgehalten wurde, wo seine Öffnung sich senkrecht über der Deckelöffnung befand. Hierzu wurde auf dem Deckel des Wasserbades die Arretierung A

(Fig. 2) angelötet, gegen die ein Zapfen Z des Ofens stieß. Kurz vor der Arretierung schleifte der Zapfen gegen eine Stahlfeder F, welche an ihrem Ende E rechtwinklig umgebogen war und in der Klemmschraube S so befestigt war, daß der Vorsprung v des Zapfens Z beim Arretieren hinter das Ende E der Feder greift und den Ofen festhält. Durch kräftigen Zug an dem Drehgestell in der Richtung des Pfeiles (Fig. 2) drückt der Vorsprung v die Feder nach links zur Seite, so daß der Ofen sich nun vom Kalorimeter fortbewegt nach seiner ursprünglichen Stelle vor einem Versuch.

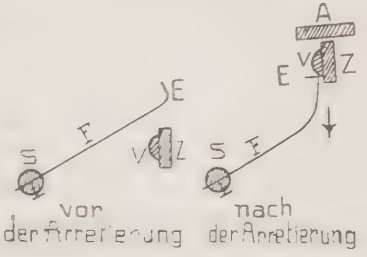

Fig. 2.

Kalorimeter und Wasserbad wurden mittels Vertikalrührers während der Versuche gut durchgerührt, von denen der Rührer des Kalorimeters aus 0.1 mm dünnem Kupferblech bestand; beide Rührer wurden von einer Achse aus durch einen Elektromotor betrieben.

Heizapparat. Als Heizapparat wurden elektrische Widerstandsöfen benutzt. Bei der elektrischen Heizung führt man einen Stromleiter isoliert um den zu heizenden Raum. Die Drahtstärke und Länge wird so gewählt, daß man durch Ballastwiderstand die Stromstärke und dadurch die Temperatur ändern kann. Als Ofenrohr benutzte ich ein etwa 30 cm langes und 3 cm breites Kupferrohr. Als Heizspule diente für die ersten Versuche bis 400° Eisendraht. Für die weiteren Versuche bis 630° wurde als Heizspule Chromnickeldraht verwandt. Nickeldraht hatte sich für höhere Temperaturen nicht bewährt: sowohl der im Handel übliche wie der chemisch reine, welcher von Kahlbaum bezogen wurde. Um gleichmäßige Heizung zu erlangen, wurden die Windungen an den beiden Enden des Ofens dichter gelegt und der Ofen nach oben hin und seitwärts durch Magnesia usta gegen Wärmeabgabe geschützt. Um den Wärmeverlust nach unten hin durch Wärmeleitung und Strahlung gering zu machen, wurde auf das Kupferrohr mittels eines Kittes von Kaolin und Wasserglas eine Tonröhre aufgekittet, welche mit einem Schiebedeckel aus dickerem Weißblech abgeschlossen wurde.

Die Oxydation des zu untersuchenden Metalls bei höheren Temperaturen wurde vermieden, indem Wasserstoff durch den Ofen geleitet wurde.

Der Stromverbrauch des Chromnickelofens ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle 1.

T	600°	500°	400°	300°	200°	100°
Amp.	2.2	2.0	1.7	1.3	1.0	0.7

Angeheizt wurde 10—15 Minuten lang mit etwa 4 Amp. Dann wurde die Stromstärke der obigen Tabelle für die betreffende Temperatur eingestellt. Den Strom hierzu lieferte die 70-Volt-Batterie des Instituts.

Aufhänge- und Abbrennvorrichtung. Um den Regulus während des Erhitzens zu halten und ihn dann in das Kalorimeter zu überführen, benutzte ich das Verfahren, den Aufhängedraht des Regulus elektrisch durchzubrennen. Um die hierbei stattfindende Wärmeentwickelung möglichst zu verringern, mußte eine geringe Strecke eines möglichst dünnen Drahtes durchgebrannt werden. Durch besondere Versuche überzeugte ich mich davon, daß, als die folgende Vorrichtung tadellos funktionierte, dem Kalorimeter durch das Durchbrennen des Aufhängedrahtes keine merkliche Wärme zugeführt wurde.

Der dünne Draht, an dem der zu untersuchende Regulus hing, war an einem dicken Drahte befestigt und berührte in einer Entfernung von ca. 2 mm einen zweiten dicken Draht, welcher von dem ersten durch zwei Glasröhren aus schwer schmelzbarem Glase isoliert worden war. Die beiden dicken Drähte waren mit Stromzuführungen verbunden, welche zu den Polen einer 70-Volt-Batterie führten. Nachdem der Strom geschlossen war, wurde ein mit in den Stromkreis geschalteter Widerstand verringert bis die Durchbrennstrecke des Aufhängedrahtes gerade durchbrannte.

Als Aufhängedraht benutzte ich 0.1 mm dünnen Eisendraht, bei 630° 0.1 mm dünnen Platindraht; dünnerer Platindraht zerriß bei 20 g Belastung und 600° meistens schon nach 10 Minuten.

Temperaturbestimmung. Die Temperaturen im Kalorimeter wurden gemessen mittels eines in 0.01° geteilten Beckmannthermometers. Das Thermometer tauchte bei den Versuchen bis zu einer bestimmten Marke in die Mischflüssigkeit; die Ablesungen geschahen mittels eines ca. 12fach vergrößernden Fernrohrs auf 0.003° genau.

Seitlich vom Thermometer befand sich noch ein elektrisch betriebener Klopfer, welcher ein Festhaften des Quecksilbers in der engen Kapillare verhinderte. Da sich Änderungen in den Temperaturangaben mit wechselnder Temperatur der Umgebung bemerkbar

machen[1], so wurde die Zimmertemperatur während eines Versuchs möglichst konstant gehalten.

Zum Messen der Temperaturen im elektrischen Ofen wurde bis 300° ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer gebraucht, welches bis 350° zeigte, in Grade eingeteilt war und mit einem Fernrohr abgelesen wurde; hierbei konnte 0.1° geschätzt werden. Der richtige Gang des Thermometers wurde festgestellt durch Vergleich mit einem in 0.1° geteilten Stabthermometer, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war.

Die Korrektionen für den herausragenden Faden wurden den Tabellen von Rimbach[2] entnommen.

Zum Messen der Temperaturen über 300° diente ein von einem Schutzrohre umgebenes Platin-Platinrhodiumelement, dessen elektromotorische Kraft mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer von Siemens & Halske gemessen wurde. Das Meßinstrument wurde durch Bestimmung des Siedepunktes des Wassers (100°) und der Schmelzpunkte des reinen Sn (232°), Zn (419°) und Sb (624°) wiederholt geeicht. Die Klemmen, welche die beiden thermo-elektrisch wirksamen Drähte mit Kupferdrähten, den Stromzuführungen zum Galvanometer, verbinden, befanden sich in Glasröhren, die in ein Wasserbad tauchten. Auf diese Weise konnte jederzeit die Klemmentemperatur festgestellt werden, welche bei den einzelnen Versuchen wenig schwankte; die hierdurch bedingten Temperaturkorrektionen wurden nach der Tabelle von Vogel[3] ausgeführt.

Ausführung des Versuchs. Der zu untersuchende Regulus wurde, wie angegeben, befestigt und befand sich während des Anheizens unterhalb des Heizrohres. Ofen und Ballastwiderstand wurden an die Stromzuführung gelegt und dann Widerstand ausgeschaltet. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht war, wurde der Regulus in das Heizrohr geführt, wobei darauf geachtet wurde, daß das Thermoelement bzw. das Quecksilbergefäß des Thermometers mitten am Regulus zu liegen kamen. Nachdem der Regulus sich in der richtigen Lage befand, wurde der Ofenverschluß geschlossen; die Temperatur im Ofen sank zunächst und erreichte dann nach etwa

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **71** (1910), 265; bei seinen Versuchen findet Schimpff, daß die Quecksilberkuppe des Beckmannthermometers bei 1° Erhöhung der Temperatur der Glasröhre. in welcher die Skala des Thermometers lag, um 0.0108° stieg.

[2] Tabelle Landolt u. Börnstein.

[3] *Z. anorg. Chem.* **45**, 13.

Tabelle 2.

Beobachtungsresulte (Metalle) c^t_{18}.

	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}
Mg (651)	100	0.2475*	200	0.2529	308	0.2609	400	0.2631	500	0.2684		
	152	0.2504	193	0.2522	300	0.2600	428	0 2647	500	0.2677		
			197	0.2526	304	0.2605			500	0.2680		
Al (657)	100	0.2173*			298.1	0.2292	400	0.2328	500	0.2358	600	0 2444
					308.3	0.2294	424	0.2342	500	0.2376	602	0.2450
					303	0.2293			500	0.2354	601	0.2447
									500	0.2363		
Cr (1515)	100	0.1102*	193	0.1164	299.3	0.1169	399	0.1187	499	0.1200	594	0.1249
	101	0.1106	199	0.1160	299.5	0.1164	400	0.1188			594	0.1239
			196	0.1162	304.0	0.1167	399.5	0.1188			594	0.1244
					302.0	0.1166						
					301	0.1166						
Fe (1600)	100	0.1098			302.1	0.1210	400	0.1252	505	0.1284	590	0.1345
							421	0.1261	505	0.1282	629	0.1379
									505	0.1283	630	0.1389
											629.5	0.1384
Ni I (1452)	100	0.1092*			300	0.1197			505	0.1253	631	0.1251
	99.1	0.1092			300	0.1187	418	0.1255			631	0.1256
	99.0	0.1088			300	0.1192					632	0.1253
	99.0	0.1090			356	0.1224					631.3	0.1254
					380	0.1250						
Ni II					300	0.1198					628.5	0.1243
					299.9	0.1183	419	0.1253			632.0	0.1251
					300	0.1190					630	0.1247

Co (1600)	100	0.1030*			300.2	0.1101	400	0.1145			591	0.1212
	112.4	0.1048			307.0	0.1109	419.7	0.1175	514	0.1194	602	0.1245
					304	0.1105					629	0.1243
					340	0.1123	453	0.1167			631	0.1245
											630	0.1244
Cu (1090)	100	0.0925*	204	0.0947	301	0.0958	406	0.0958_6			627	0.1002
	99	0.0921	220	0.0949	300	0.0957	401	0.0960_8			631	0.1002
					300	0.0957_5	404	0.0959_7			629	0.1002
Zn (419)	100	0.0934*	193	0.0964_0	300	0.0975	396	0.0991_9				
	99.8	0.0939	201	0.0964_9	299	0.0977	396	0.0992_8				
			200	0.0964_4	300	0.0976	396	0.0992_4				
					325	0.0986						
Ag (955)	100	0.0560*			300	0.0564	399	0.0571	501	0.0589	631	0.0595
					307	0.0570			500	0.0475	627	0.0598
					304	0.0567			500	0.0582	632	0.0593
											630	0.0596
Sn (232)	100	0.0556*	199	0.0580								
			200	0.0584								
			200	0.0582								
Sb (630.5)	100	0.0503*			300	0.0516	400	0.0525_0	504	0.0540	592.6	0.0560
							400	0.0525	508	0.0532	593.0	0.0564
							400	0.0525	506	0.0636	593.0	0.0562
Bi (267)	100	0.0303*	196	0.0302								
	99.9	0.0300	200	0.0304								
			198	0.0303								
			253	0.0308								
Pb (326)	100	0.0310*	199.3	0.0312	301.3	0.0320_6						
	100.4	0.0305	199.6	0.0315	302.4	0.0321_0						
	100	0.0308	200.2	0.0315	301.9	0.0320_8						
	100	0.0306	199.7	0.0314								
	100	0.0306_3										
			251.6	0.0320								
			251.3	0.0321								
			251.4	0.0320_5								

10 Minuten wieder die gewünschte Höhe. Mittels eines Schiebewiderstandes wurde dann die Temperatur während 15—20 Minuten konstant gehalten. Während des Heizens des Ofens wurde das Kalorimeter in Ordnung gebracht; die Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit wurde dabei etwas unterhalb der Temperatur des umgebenden Wasserbades gewählt.

Die Beobachtung begann mit dem Ablesen der Temperatur des Kalorimeters von 20 zu 20 Sekunden während 10 Minuten; hierauf wurde die Klemmentemperatur und die Temperatur im Ofen notiert und das Kalorimeter geöffnet. Der Ofen, welcher an einem Drehgestell vertikal befestigt war, wurde mittels eines Fadens herangezogen und bewegte sich durch eigene Trägheit bis zu seiner Arretierung, wobei sich der Ofenverschluß öffnete. In diesem Augenblick, wo die Öffnungen des Kalorimeters und des Ofens sich senkrecht übereinander befanden, bewirkte ein sich schließender Kontakt in der beschriebenen Weise die Überführung des Regulus in das Kalorimeter. Alsdann wurde der Ofen durch einen Zug mit der Hand auf seinen ursprünglichen Platz zurückbewegt.

Der ganze Vorgang dauerte etwa 3 Sekunden; ein Einfluß des Ofens auf den Gang des Thermometers im Kalorimeter fand in dem Augenblick wo der Regulus eingetaucht wurde nicht statt, was durch Versuche festgestellt wurde.

Beobachtungsresultate bis zu Temperaturen von höchstens 630°. Die mittlere spezifische Wärme $c^t_{t_1}$ ist definiert durch den Ausdruck:

$$c^t_{t_1} = \frac{Q^t_{t_1}}{(t - t_1)}, \qquad (1)$$

hierbei bedeutet $Q^t_{t_1}$ die Wärmemenge, welche nötig ist um die Masseneinheit von der Temperatur t_1 auf t zu erhöhen, oder die Wärmemenge, welche die Masseneinheit verliert, wenn sie von t_1 Grad auf t Grad abgekühlt wird.

Die von mir erhaltenen Werte c^t_{18} für die mittlere spezifische Wärme der Metalle zwischen 18° und der Temperatur t^0 sind in der vorstehenden Tabelle 2 zusammengestellt; ich habe der Berechnung die spezifische Wärme bei 18° zugrunde gelegt, da sie in Anbetracht dessen, daß alle Messungen von 18° genommen sind, den höchsten Grad der Genauigkeit besitzt.

In der 1. Spalte ist das untersuchte Metall und in Klammern der Schmelzpunkt desselben angegeben. In den folgenden Spalten

befinden sich unter t Temperaturen in Celsiusgraden und daneben die dazu gehörigen Beobachtungen c_{18}^{t}; es sind die einzelnen Beobachtungen angegeben und bei mehreren Beobachtungen in der Nähe derselben Temperatur ist aus ihnen der Mittelwert gebildet worden. Die Werte c_{18}^{100} von SCHIMPFF sind zum Vergleich mit in die Tabelle 2 eingetragen und mit einem * versehen; meine Beobachtungen weichen durchschnittlich 0.8 % von den SCHIMPFFschen Beobachtungen c_{18}^{100} ab. Die durchschnittlichen Abweichungen meiner Beobachtungen, selbst unter Einrechnung der extremen, betragen für das Intervall 18—100° 0.3 % vom Mittel, für 18—200° 0.3 %, 18 bis 300° 0.2 %, 18—400° 0.1 %, 18—500° 0.5 % und 18—630° 0.3 %. Die durchschnittlichen Abweichungen bleiben also unter der angegebenen Fehlergrenze von 1 %.

Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultate für die mittlere spezifische Wärme der Metalle bis c_{18}^{600}. Um einen allgemeinen Überblick über die bisherigen Untersuchungen der mittleren spezifischen Wärme zu erhalten, und gleichzeitig darüber, inwieweit meine Beobachtungen mit früher veröffentlichten übereinstimmen, sind in Tabelle 3 die Resultate einer Reihe von Beobachtern zusammengestellt worden. Sie entstammen den Arbeiten von PERSON[1], BÉDE[2], SPRING[3], PIONCHON[4], NACCARI[5], RICHARDS[6], HARTLEY[7], BONTSCHEW[8], ADLER[9], TILDEN[10] HARKER[11], BRUNNER[12], OBERHOFFER[13], JOHN[14], SCHLETT[15] und MAGNUS[16].

---

[1] *Ann. chim.* [3] **24** (1848), 129; [6] **11** (1887), 33; *Pogg. Ann.* **76** (1849), 426. 586.

[2] Mém. couronnés et Mém. des Savants étrangers publ. par l'Academie Roy. de Belgique **27** (1855/56).

[3] *Bull. de Belg.* [3] **11** (1886), 355.

[4] *Compt. rend.* **102** (1886), 675. 1454; **103** (1886), 1122; *Journ. de Phys.* 2 sér., **6** (1887), 269.

[5] *Atti di Torino* **23** (1887/88), 107.

[6] *Chem. News* **68**, 58; **69** (1893), 82. 93.

[7] *Electrician* **39** (1897), 86.

[8] Diss. Zürich 1900/01.

[9] Diss. Zürich 1902.

[10] *Phil. Trans.* (A) **201** (1903), 37; *Proc. Roy. Soc.* **71** (1903), 220.

[11] *Phil. Mag.* [6] **10** (1905), 430; *Proc. Phys. Soc.* **19** (1905), 703—712.

[12] Diss. Zürich 1906.

[13] Dr.-Ing.-Diss, Aachen 1907.

[14] *Vierteljahrschrift d. Naturf. Ges.* **53** (1908), 186—206.

[15] Diss. Marburg, 22. Juli 1908; *Drud. Ann.* **26** (1908), 201.

[16] *Ann. d. Physik* **4** (1910), 31.

Tabelle 3.

Mittlere spezifische Wärme der Metalle.

	Beobachter	18—100°		18—200°		18—300°		18—400°		18—500°		18—600°		Bemerkungen
		Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	Mittlere spezifische Wärme	Abweichung v. Mittel $a \cdot 10^4$	
Mg	Brunner	0.2495	+13	0.2569	+20	0.2654	+35	0.2747	+58					
	Sch.	0.2469	−13	0.2530	−19	0.2584	−35	0.2631	−58					
		0.2482		0.2549		0.2619		0.2689						
Al	Pionchon	0.2148	− 3	0.2251	+21	0.2343	+58	0.2426	+70					
	Naccari	0.2164	+13	0.2217	−13	0.2270	−15							
	Bontschew	0.2199	+48	0.2248	+18	0.2295	+10	0.2351	− 5	0.2412	+23			
	Tilden	0.2110	−41	0.2195	−35	0.2260	−25	0.2318	−38	0.2370	−19			
	Magnus	0.2120	−31			0.2250	+35			0.2393	+ 4			
	Sch.	0.2174	+23	0.2237	+ 7	0.2290	+ 5	0.2330	−26	0.2370	−19			
		0.2151		0.2230		0.2285		0.2356		0.2389				
Cr	Adler	0.1090	−10	0.1132	− 9	0.1164	− 4	0.1200	+ 8	0.1223	+10			
	Sch.	0.1110	+10	0.1150	+ 9	0.1172	+ 4	0.1183	− 9	0.1202	−11			
		0.1100		0.1141		0.1168		0.1192		0.1213				
Fe	Bède	0.1123	+18	0.1195	+34	0.1268	+49							
	Pionchon	0.1136	+31	0.1181	+20	0.1233	+14	0.1300	+36	0.1375	+49	0.1460	+74	
	Naccari	0.1119	+14	0.1160	− 1	0.1216	− 3							
	Hartley	0.1035	−70	0.1076	−85	0.1127	−92	0.1186	−78	0.1261	−65	0.1345	−41	Int.-Formel
	Harker	0.1120	+15	0.1175	+14	0.1233	+14	0.1282	+18	0.1338	+12	0.1396	+10	Tabelle
	Oberhoffer			0.1190	+29	0.1257	+38	0.1304	+40	0.1366	+40	0.1420	+34	
	Sch.	0.1096	− 9	0.1155	− 6	0.1201	−18	0.1250	−14	0.1290	−36	0.1350	−36	
		0.1105		0.1161		0.1219		0.1264		0.1326		0.1386		
Ni	Pionchon	0.1100	+10	0.1133	− 1	0.1200	+15	0.1290	+34	0.1300	+36	0.1305	+38	
	Naccari	0.1100	+10	0.1145	+11	0.1192	+ 7							
	Tilden	0.1080	−10	0.1123	−11	0.1170	−15	0.1221	−35	0.1240	−24	0.1241	−26	
	Schlett	0.1086	− 4	0.1130	− 4	0.1174	−11							
	Sch.	0.1086	− 4	0.1139	+ 5	0.1187	+ 2	0.1256	0	0.1253	−11	0.1254	−13	
		0.1090		0.1134		0.1185		0.1256		0.1264		0.1267		
Co	Pionchon	0.1088	+35	0.1129	+41	0.1153	+39	0.1189	+34	0.1230	+33	0.1280	+37	Int.-Formel
	Tilden	0.1030	−23	0.1056	−32	0.1080	−34	0.1132	−23	0.1180	−17	0.1228	−15	
	Sch.	0.1042	−11	0.1079	− 9	0.1109	− 5	0.1145	−10	0.1180	−17	0.1220	−23	
		0.1053		0.1088		0.1114		0.1155		0.1197		0.1243		

Cu	Bède	0.0933	− 7	0.0954	+ 1	0.0982	+11							
	Naccari	0.0931	− 9	0.0942	−11	0.0953	−18							
	Richards	0.0961	+21	0.0977	+24	0.0995	+24	0.1030	+32	0.1031	+25	0.1050	+28	Int.-Formel
	Magnus	0.0949	+ 9	0.0955	+ 2									
	Sch.	0.0928	−12	0.0940	−13	0.0954	−17	0.0965	−33	0.0981	−25	0.0994	−28	
		0.0940		0.0953		0.0971		0.0998		0.1006		0.1022		
Zn	Naccari	0.0939	+10	0.0955	− 2	0.0978	0							
	Bède	0.0909	−20	0.0952	− 5									
	Sch.	0.0939	+10	0.0964	+ 7	0.0978	0							
		0.0929		0.0957		0.0978								
Ag	Pionchon	0.0582	+16	0.0588	+16	0.0596	+17	0.0604	+20	0.0614	+16	0.0625	+14	Int.-Formel
	Naccari	0.0562	− 4	0.0568	− 4	0.0580	+ 1							
	Tilden	0.0562	− 4	0.0567	− 5	0.0571	− 8	0.0575	− 9					
	Magnus									0.0597	− 1	0 0612	+ 1	
	Sch.	0.0560	− 6	0.0564	− 8	0.0568	−11	0.0572	−12	0.0583	−15	0.0595	−16	
		0.0566		0.0572		0.0579		0.0584		0.0598		0.0611		
Sn	Person	0.0562	+ 9											
	Bède	0.0545	− 8	0.0580	− 3									
	Spring	0.0547	− 6	0.0589	+ 6									
	Tilden	0.0557	+ 4	0.0582	− 1									
	Sch.	0.0556	+ 3	0.0582	− 1									
		0.0553		0.0583										
Sb	Bède	0.0485	−11	0.0504	+ 0									
	Naccari	0.0500	+ 4	0.0504	+ 0	0.0512	+ 2	0.0503	−11	0.0505	−14	0.0507	−27	
	John	0.0498	+ 2	0.0499	− 5	0.0502	− 8	0.0524	+11	0.0534	+15	0.0561	+27	
	Sch.	0.0502	+ 6	0.0509	+ 5	0.0516	+ 6	0.0514		0.0519		0.0534		
		0.0496		0.0504		0.0510								
Bi	Person			0.0308	+ 4									
	Bède	0.0289	− 5	0.0309	+ 5									
	John	0 0295	+ 1	0.0295	− 9									
	Sch.	0.0299	+ 5	0.0305	+ 1									
		0.0294		0.0304										
Pb	Bède	0.0306	+ 0	0.0326	+ 8	0.0329	+ 2							
	Spring	0.0299	− 7											
	Naccari	0.0307	+ 1	0.0312	− 6									
	Magnus	0.0310	+ 4	0.0317	− 1									
	Sch.	0.0306	+ 0	0.0317	− 1	0.0326	− 1							
		0.0306		0.0318		0.0327								

In der tabellarischen Übersicht befinden sich in der ersten Spalte die Namen der Beobachter; ferner sind die mittleren spezifischen Wärmen der untersuchten Metalle der einzelnen Beobachter zwischen 18 und 100°, 18 und 200°, 18 und 300°, 18 und 400°, 18 und 500°, 18 und 600° in sechs Kolumnen nebeneinander gestellt; jede einzelne Kolumne gibt in zwei Spalten die mittleren spezifischen Wärmen und ihre Abweichungen von dem aus den einzelnen Beobachtungen gezogenem Mittel.

Wurden die Werte c^t_{18} aus Tabellen entnommen oder berechnet mit Interpolationsformeln, welche die Beobachter gegeben haben, so wurde dies in der letzten Spalte der Tabelle 3 bemerkt. Da die Beobachtungen meistens nicht für die obigen Intervalle ausgeführt waren und durch Interpolationsformeln nicht entsprechend oder überhaupt nicht wiedergegeben waren, interpolierte ich bei der betreffenden Temperatur die Werte c^t_{18} auf graphischem Wege.

Ich zeichnete die mittlere spezifische Wärme $c^t_{t_1}$ eines Metalles als Ordinate bei den Mitteltemperaturen $\frac{t+t_1}{2}$, legte durch die Endpunkte der Ordinaten die die Beobachtungsfehler ausgleichende Kurve und entnahm den so gezeichneten Kurven die mittlere spezifische Wärme c^t_{18} für die obigen Intervalle. Bei den meisten Versuchen weicht t wenig von 18° ab, so daß ich in der Regel keine Korrektion zur Reduktion auf die Temperatur t_1 gleich 18° auszuführen brauchte; bezieht sich jedoch t_1 auf 0°, so mußten die Werte c^t_0 auf das Intervall von 18° bis t Grad reduziert werden.

Nicht mit aufgenommen in Tabelle 3 sind die Beobachtungen von Le Verrier[1] — Al, Cu, Ag, Zn —; Le Verrier findet Unstetigkeiten in seinen Kurven der mittleren spezifischen Wärme als Funktion von der Temperatur, welche nicht wieder beobachtet wurden, so daß die von ihm gefundenen Werte für die mittlere spezifische Wärme höchst unwahrscheinlich geworden sind. Ferner wurden die Beobachtungen von Nichol[2] — Fe —, Jos. W. Richards[3] — Al — und Stücker[4] — Mg, Fe, Bi, Pb —, welche bei den angegebenen Metallen aus den übrigen Beobachtungen herausfallen, nicht mit zum Vergleich herangezogen.

Ihre spärlichen Angaben über die gewählten Einheiten und die

[1] *Compt. rend.* **144** (1892), 907.
[2] *Proc. Roy. Soc.* Edinb. **11** (1880/82), 126.
[3] *Chem. News* **68** (1893), 58. 69. 83. 93.
[4] *Wien. Ber.* **114** IIa, 657—668.

Versuchsanordnung machen es unmöglich, nach einer Erklärung für die Abweichung zu suchen. Nichols Werte bis 300° liegen durchschnittlich 5.3% höher als meine, Richards Werte bis 500° durchschnittlich 4% höher. Die Abweichungen Stückers von meinen Werten wachsen im allgemeinen mit der Temperatur; sie betragen beim Mg in den Intervallen 18—100° + 1%, 18—500° + 11.8%; beim Fe in den Intervallen 18—100° + 3.3%, 18—600° + 17%; beim Bi in den Intervallen 18—100° + 1%, 18—200° + 13% und beim Pb in den Intervallen 18—100° 0%, 18—200° − 1% und 18—300° + 1.5%.

Größere Abweichungen finden sich noch bei Richards — Cu — von durchschnittlich + 4.7% und bei Hartley — Fe — von durchschnittlich −4.6%; die Werte c^t_{18} sind jedoch mit in die Tabelle 3 eingetragen worden, weil beim Kupfer für die drei Intervalle 18 bis 400°, 18—500°, 18—600° nur die Beobachtungen von Richards zum Vergleich vorlagen und da beim Eisen Hartley der einzigste Beobachter ist, dessen Werte c^t_{18} kleiner als meine sind; leider gibt Hartley nur die Resultate.

Von den in Tabelle 3 angeführten Beobachtern haben zwei — Oberhoeffer und Schlett — das Eiskalorimeter benutzt und die übrigen die Mischungsmethode. Die Methode der beiden weicht noch dadurch ab, daß Oberhoffer im Vakuum erhitzte, während Schlett seine Reguli in üblicher Art unter Luftzutritt erhitzte. Schletts Werte für Nickel bis 300° weichen von meinen durchschnittlich um −0.6% ab, während die Werte c^t_{18} von Oberhoffer für Eisen bis zur Temperatur 600° durchschnittlich 4.5% höher liegen. Oberhoffer wie auch Schlett legten ihren Beobachtungen den Wert für die Eiskalori zugrunde, welcher von Dieterici experimentell gefunden wurde; Dieterici ermittelte das Quecksilbergewicht, welches einer Kalori entspricht zu 15, 491, welche Zahl der sogenannten mittleren Kalori C_{0-100} entspricht. Aus den gewählten Einheiten läßt sich die Abweichung Oberhoffers nicht erklären. Das von ihm benutzte Eisen war von der Firma Krupp bezogenes Flußeisen; es enthielt 0.6% C, 0.05% Si, 0.005% P, 0.0019% S und 0.05% Mn. Die Temperaturen wurden mittels Thermoelement gemessen; leider fand ich keine Angaben über die für die Eichung benutzten Fixpunkte.

Meine Beobachtungen zeigen für die drei ersten Intervalle 18—100°, 18—200°, 18—300°, in denen recht zahlreiche Beobachtungen vorliegen, angenäherte Übereinstimmung mit dem aus den ver-

schiedenen Beobachtungen gezogenen Mittel. Die durchschnittliche Abweichung beträgt in jedem Intervall 0.8 %.

Bis 300° betragen die durchschnittlichen Abweichungen von meinen Werten bei Pionchon — Al, Fe, Ni, Co, Ag — 3 %, bei Bëde — Fe, Cu, Sb, Sn, Bi, Pb — 2 %, bei Tilden — Al, Ni, Co, Ag, Sn — 1.2 % und bei Naccari — Al, Ni, Fe, Cu, Ag, Sb, Zn, Pb — 0.7 %. Die durchschnittlichen Abweichungen der übrigen Beobachter sind geringer als 2 %.

Bei höheren Temperaturen nehmen die Abweichungen im allgemeinen noch bedeutend zu; die durchschnittliche Abweichung von meinen Werten beträgt im Intervall 18—400° 1.6 %, 18—500° 1.9 % und 18—600° 2.9 %.

Bemerkenswert ist, daß die mittlere spez. Wärme beim Nickel bei Pionchon zwischen 350 und 400° und bei mir zwischen 356 und 380° plötzlich ansteigt und dann nahezu unabhängig von der Temperatur bleibt. Dieser Anstieg und die Richtungsänderung in dem Verlauf der spezifischen Wärme entspricht einer Umwandlung des Nickels, welche von Baikow[1] thermisch bei 360.8°, von Honda[2] magnetometrisch zu 353° und von Werner[3] durch Aufnahme von Abkühlungskurven bei 352° gefunden wurde.

Während ich einen kompakten Regulus untersuchte, benutzte Pionchon pulverförmiges Nickel, so daß sich bei ihm leicht Nickeloxyd gebildet haben kann, und die Messung infolgedessen eine zu große spezifische Wärme ergab. Hierzu kommt noch, daß Pionchon den Schmelzpunkt des Silbers ca. 50° tiefer findet als den meist beobachteten, wahrscheinlich also zu tiefe Temperaturen gemessen hat und infolgedessen die mittlere spezifische Wärme zu hoch fand.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß beim Zink eine Unstetigkeit im Verlauf der mittleren spezifischen Wärme zwischen 300 und 325° eintritt; in Übereinstimmung hiermit fanden Le Chatelier[4] bei ca. 340°, Benedicks[5] bei ca. 320° und Werner[6] bei 304° einen Umwandlungspunkt bei 320°. Extrapoliere ich die Werte c^t_{18} vor und nach c^{304}_{18}, so springt der Wert c^{304}_{18} von 0.0979 auf 0.0982 cal/g, so daß also der Umwandlungspunkt bei 320° deutlich zutage tritt.

---

[1] *Journ. russ. chem. Ges.* **42** (1910), 1380/85.
[2] *Ann. d. Phys.* **32** (1910), 1003.
[3] *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 313.
[4] *Compt. rend.* **11** (1890), 414 u. 454.
[5] *Metallurgie* **7** (1910), 531.
[6] *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 301.

Beim Zinn liegt der beobachtete Wert c_{18}^{200} um 0.0004 cal/g oder 0.7% höher als der durch Extrapolation der Beobachtungen bis über c_{18}^{150} hinaus gefundene Wert c_{18}^{200} gleich 0.0577. Die stärkere Zunahme der mittleren spezifischen Wärme des Zinns im Intervall 150—200° wird verursacht durch die Umwandlung des Zinns, welche von WERIGIN, LEWKOJEFF und TAMMANN[1] von DEGENS[2] und von WERNER[3] gefunden wurde, und zwar unter normalem Druck bei 161° C.

Ableitung der wahren spezifischen Wärme aus der mittleren spezifischen Wärme.

Um aus den mittleren spezifischen Wärmen die wahren spezifischen Wärmen zu ermitteln, habe ich zur Kontrolle zwei Methoden angewandt.

Die eine Methode benutzt die aus den Definitionen

$$c_{t_1}^{t_2} = \frac{Q_{t_1}^{t_2}}{(t_2 - t_1)}$$

für die mittlere spezifische Wärme im Temperaturintervall t_1 bis t_2 und

$$c_t = \frac{dQ}{dt}$$

für die wahre spezifische Wärme folgende Gleichung

$$Q_{t_1}^{t_2} = c_{t_1}^{t_2}\,(t_2 - t_1) = \int_{t_1}^{t_2} c_t \cdot dt \cdot \qquad (1)$$

Die Formel (1) sagt aus, daß der Wärmeinhalt zwischen t_1 und t_2 (vgl. Fig. 3) sowohl durch das Rechteck $o\,p\;t_2\,t_1$ als auch durch das Trapez $u\,v\;t_2\,t_1$ dargestellt werden kann. Hieraus folgt, daß die schraffierten Flächen $x\,o\,u$ und $x\,v\,p$ einander gleich sind. Man hat also aus den mittleren spezifischen Wärmen c_{18}^{t} die mittleren spezifischen Wärmen $c_{t_1}^{t_2}$ zu berechnen, die ihnen entsprechenden Punkte $o\,p\,q\,r\ldots$ in das Koordinatensystem Temperatur - Grammkalorien einzutragen und darauf zwischen diese Punkte eine Kurve in der Weise durchzulegen, daß die Dreiecke $o\,x\,u$ und $v\,x\,p$ einander gleich sind.

Die andere Methode benutzt die Gleichung für die wahre spezifische Wärme

$$c_t = \frac{dQ_{18}^{t}}{dt} = c_{18}^{t} + (t - 18)\frac{dc_{18}^{t}}{dt} \qquad (2)$$

welche aus der Gleichung für die Gesamtwärme

[1] *Drud. Ann.* **10** (1903), 647.

[2] *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 207.

[3] l. c. S. 298.

$$Q^t_{18} = c^t_{18}\,(t - 18)$$

durch Differentiation nach t folgt.

Nach der Formel (2) hat man zuerst die mittlere spezifische Wärme als Funktion von der Temperatur zu zeichnen (Fig. 4) und bei der Temperatur t^0, für die man die wahre spezifische Wärme ermitteln will, eine Tangente an die Kurve der mittleren spezifischen Wärme zu legen. Das Stück $R\,Q$ (Fig. 4) gleich $(t-18)\,\mathrm{tg}\,\alpha$ ist dem

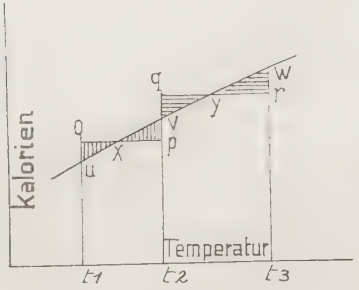

Fig. 3.

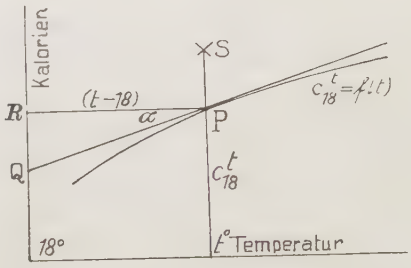

Fig. 4.

Wert der mittleren spezifischen Wärme c^t_{18} bei der Temperatur t^0 hinzuzuaddieren. Durch die in dieser Weise gefundenen Punkte S geht die Kurve der wahren spezifischen Wärme.

Die Beobachtungen sind im Höchstfalle mit 1 % Fehlern behaftet, im Mittel betragen dieselben aber selten mehr wie 0.5 %. Bei Annahme dieser Fehlergrenze von 0.5 % ergeben sich zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Werten für die wahre spezifische Wärme Unterschiede von höchstens 2 %. Sobald aber die durch die beobachteten Punkte der mittleren spezifischen Wärme

Tabelle 4.

Wahre spezifische Wärme (Metalle).

	50°	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Mg	0.2460	0.2525	0.2627	0.2728	0.2815	0.2884	
Al	0.2157	0.2230	0.2340	0.2420	0.2480	0.2540	
Cr	0.1080	0 1160	0.1200	0.1211	0.1250	0.1340	0.1500
Fe		0.1150	0.1252	0.1340	0.1406	0.1476	
Ni	0.1080	0.1133	0.1237	0.1320	0.1245	0.1255	0.1260
Co	0.1032	0.1074	0.1140	0.1210	0 1288	0.1380	
Cu	0.0924	0.0940	0.0966	0.0993	0.1014	0.1043	0.1080
Zn	0.0932	0.0958	0.0996	0,1018	0.1030		
Ag	0.0559	0.0563	0.0569	0.0580	0.0596	0.0621	0.0656
Sn	0.0554	0.0573					
Sb	0.0500	0.0509	0.0523	0.0537	0.0556	0.0592	
Pb	0.0306	0.0314	0.0332	0.0342			
Bi	0.0297	0.0304	0.0317				

gleichmäßig hindurchgelegte Kurve zugrunde gelegt wird, fallen die nach beiden Methoden bestimmten Werte der wahren spezifischen Wärme vollkommen zusammen. Die Ergebnisse der so bestimmten wahren spezifischen Wärmen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Metallverbindungen von der Temperatur.

Die Werte, welche für die mittlere spezifische Wärme der Metallverbindungen erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt. In der ersten Spalte befinden sich die untersuchten Metallverbindungen und in Klammern dabei der Schmelzpunkt; in den folgenden Spalten sind die beobachteten mittleren spezifischen Wärmen c'_{18}^{t} für das Temperaturintervall von 18° bis $t°$ angegeben. Bei mehreren Beobachtungen für fast dasselbe Temperaturintervall sind die Mittelwerte der mittleren spezifischen Wärmen gebildet worden. Wie bei den Metallen sind aus den Werten c'_{18}^{t} die wahren spezifischen Wärmen graphisch ermittelt und in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Die spezifische Wärme der Metallverbindungen in ihrer Beziehung zum Neumann Koppschen Gesetz.

Nach dem Neumann-Koppschen Gesetz ist die Molekularwärme einer festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente.

Die spezifische Wärme c einer Verbindung läßt sich also nach der folgenden Gleichung berechnen

$$c = \frac{n M_1 c_1 + m M_2 c_2}{n M_1 + m M_2} \tag{1}$$

(hierin bedeuten c_1, c_2 die spezifischen Wärmen und M_1, M_2 die Atomgewichte der Komponenten, ferner n und m die Anzahl der in die Verbindung eingehenden Atome).

Um einen Überblick zu bekommen, wie sich die spezifischen Wärmen der untersuchten Metallverbindungen zum Koppschen Gesetz verhalten, sind in der folgenden Tabelle 7 die Werte für die mittleren spezifischen Wärmen, welche sich direkt aus der Beobachtung ergeben, neben denjenigen Werten gestellt, welche sich bei der Benutzung bei der obigen Formel (1) ergeben.

Außerdem sind in Tabelle 8 die mittleren Molekularwärmen für eine Reihe von Temperaturintervallen berechnet worden, indem

Tabelle 5.

Beobachtungsresultate (Metallverbindungen).

	t	$c^t_{1\,8}$	t	$c^t_{1\,8}$	t	$c^t_{1\,8}$	t	$c^t_{1\,8}$	t	$c^t_{1\,8}$
Cu_2Mg (797)	203	0.1184	300	0.1200	402	0.1235			630	0.1352
	200	0.1182			400	0.1234				
	202	0.1183			401	0.1234				
Cu_3Al (1050)			302	0.1111			500	0.1151		
			300	0.1110	421	0.1123	502	0.1160		
			301	0.1115			501	0.1155		
CuAl (625)			300	0.1336	418	0.1354				
			301	0.1333	420	0.1346				
			300	0.1334	419	0.1350				
					460	0.1385				
$CuAl_2$ (590)			304	0.1571	418	0.1587	499	0.1593		
			300	0.1566	420	0.1579	500	0.1600		
			302	0.1569	419	0.1583	499	0.1597		
Cu_3Sb (687)			300	0.0822_9	420	0.0835_0				
Cu_2Sb	202	0.0760	300	0.0771_3						
kein Smp. Zersetzgp. bei 586°	200	0.0765	299	0.0770_6						
	201	0.0763	300	0.0770_9						
AgMg (820)			300	0.0940_0			503	0.0950_0	630	0.0984_6
			300	0.0936_6					632	0.0990_0
			300	0.0938_3					631	0.0987_3
Ag_3Al (771)			300	0.0714_0			499	0.0729_5	629	0.0794_3
Umwandlungstemperatur 610°			299	0.0711_6			500	0.0730_0		
			299	0.0712_8			500	0.0729_8		
Ag_2Al (721)			300	0.0776_4	421	0.0784_0			627	0.0827_0
			299	0.0776_0	422	0.0788_7			630	0.0825_0
			300	0.0776_2	421	0.0786_4			628	0.0826_0
Ag_3Sb (559)			300	0.0575_2	419	0.0628_5				
			302	0.0574_8	421	0.0632_7				
			301	0.05750	420	0.0630_6				
$MgZn_2$ (595)			300	0.120_8	419	0.1276				
			299	0.120_8	419	0.1348				
			300	0.120_8	420	0.1350				
Ni_2Mg (1145)	202	0.1310	300	0.1350	421	0.1375			629	0.140_5
	200	0.131_2	299	0.1330					630	0.142_0
	201	0.131_1	300	0.1340					630	0.141_2
Co_2Sn			300	0.0851_3						
			298	0.0850_0	420	0.0867_3			630	0.0886_3
			299	0.0850_7						
Ni_3Sn (1162)			300	0.0854_7	419	0.0878_8			630	0.0910_0
			300	0.0854_9					631	0.0910_6
			300	0.0854_8					630	0.0910_3
FeSi	191	0.147_7	300	0.150_2	398	0.1530	496	0.1566	630	0.1580
	195	0.147_6	299	0.150_5	400	0.1533			628	0.1586
	193	0.147_6	300	0.150_4	399	0.1532			629	0.158_3

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}	t	c^t_{18}
NiSi			300	0.1363			502	0.1420	627	0.1462
			298	0.1370	421	0.1380	500	0.1419	631	0.1446
			299	0.1367			501	0.1420	629	0.1454
Mg_2Si (1102)			295	0.2315					630	0.2440
			300	0.2324					631	0.2456
			298	0.2320					630	0.2445
Ni_2Si	201	0.1194	293	0.1222	399	0.1246			628	0.1285
	203	0.1200	296	0.1229	421	0.1250				
	202	0.1197	294	0.1226						

man die Atomwärmen der Metalle mit der Anzahl der Atome der betreffenden Verbindung multiplizierte und dann diese Werte addierte. Die Abweichungen der beobachteten mittleren spezifischen Wärme von den berechneten sind in Tabelle 9 in Prozenten der berechneten Werte angegeben; für die beobachteten und berechneten Molekularwärmen ergeben sich dieselben prozentualen Abweichungen.

Tabelle 6.

Wahre spezifische Wärme (Metallverbindungen).

	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Cu_2Mg	0.1184	0.1230	0.1283	0.1365		
Cu_3Al	0.1093	0.1135	0.1167	0.1205	0.1260	
CuAl	0.1310	0.1363	0.1413	0.1468		
$CuAl_2$	0.1526	0.1585	0.1630	0.1665	0.1690	
Cu_3Sb	0.0815	0.0837	0.0860	0.0890		
Cu_2Sb	0.0760	0.0784	0.0806			
AgMg	0.0910	0.0942	0.0974	0.1004	0.1042	0.1070
Ag_3Al	0.0695	0.0724	0.0745	0.0762	0.0782	0.0798
Ag_2Al	0.0763	0.0785	0.0806	0.0831	0.0868	0.0913
Ag_3Sb	0.0560	0.0574	0.0630			
$MgZn_2$	0.1180	0.1234	0.1292	0.1450		
Ni_2Mg	0.1305	0.1385	0.1424	0.1460	0.1480	0.1508
Co_2Sn	0.0824	0.0876	0.0900	0.0926	0.0944	0.0962
Ni_3Sn	0.0836	0.0872	0.0907	0.0940	0.0972	0.1002
FeSi	0.1465	0.1540	0.1600	0.1645	0.1690	0.1720
NiSi			0.1469	0.1523	0.1572	0.1615
Ni_2Si	0.1190	0.1250	0.1290	0.1320	0.1355	0.1386
Mg_2Si	0.2250		0.2455			0.2640

Etwa die Hälfte der Metallverbindungen folgte innerhalb der Fehlergrenze von etwa 2% dem Neumann-Koppschen Gesetz, diese Metallverbindungen sind Cu_2, Mg, Cu_3, Al, CuAl, $CuAl_2$, AgMg, Ag_3, Al, $MgZn_2$, Co_2Sn.

Bei den anderen Metallverbindungen treten deutliche Abweichungen vom Neumann-Koppschen Gesetz auf, welche im Durch-

Tabelle 7.

Mittlere spezifische Wärme.

	18—100°		18—200°		18—300°		18—400°		18—500°		18—600°	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
Cu_2Mg	0.1160	0.1178	0.1182	0.1197	0.1205	0.1220	0.1234	0.1237	0.1270	0.1256		
Cu_3Al	0.1068	0.1082	0.1090	0.1104	0.1110	0.1121	0.1127	0.1138	0.1150	0.1154		
CuAl	0 1280	0.1295	0.1310	0.1327	0.1336	0.1350	0.1360	0.1370				
$CuAl_2$	0.1496	0.1499	0.1536	0.1540	0.1565	0.1572	0.1590	0.1592	0.1610	0.1620		
Cu_3Sb	0 0800	0.0763	0.0815	0.0775	0.0824	0.0789	0.0830	0.0797				
Cu_2Sb	0.0746	0.0722	0.0755	0.0730	0.0773	0.0745						
AgMg	0.0890	0.0912	0.0912	0.0926	0.0930	0.0940	0.0944	0 0948	0.0962	0.0966		
Ag_3Al	0.0683	0.0683	0.0700	0.0693	0.0713	0.0701	0.0724	0.0707	0.0730	0.0722	0.0740	0.0740
Ag_2Al	0.0750	0.0735	0.0765	0.0747	0 0777	0.0758	0.0788	0.0766	0.0800	0.0778	0.0816	0.0801
Ag_3Sb	0.0554	0.0545	0.0560	0.0548	0.0574	0.0554						
$MgZn_2$	0.1155	0.1172	0.1182	0.1205	0.1208	0.1230						
Ni_2Mg	0.1255	0.1322	0.1310	0.1377	0.1340	0.1426	0.1365	0.1490	0.1380	0.1500		
Co_2Sn	0.0802	0.0796	0.0832	0.0826								
Ni_3Sn	0.0817	0.0870	0.0837	0.0911								

Tabelle 8.

Mittlere Molekularwärme.

Cu_2Mg	17.59	17.86	17.92	18.14	18.27	18.50	18.71	18.75	19.25	19.04		
Cu_3Al	23.27	23.58	23.75	24.06	24.19	24.43	24.56	24.80	25.06	25.15		
CuAl	11.61	11.74	11.88	12.04	12.12	12.25	12.34	12.43				
$CuAl_2$	17.62	17.66	18.09	18.14	18.43	18.52	18.73	18.75	18.91	19.08		
Cu_3Sb	24.86	23.71	25 33	24.09	25.61	24.52	25.80	24.77				
Cu_2Sb	18.44	17.85	18.66	18.04	19.11	18.42						
AgMg	11.78	12.06	12.25	12.25	12.30	12.44	12.49	12.54	12.73	12.78		
Ag_3Al	23.96	23.96	24.56	24.31	25.01	24.59	25.40	24.80	25.61	25.33	25.96	25.96
Ag_2Al	18.22	17.85	18.58	18.14	18.87	18 41	19.14	18.60	19.43	18.90	19.82	19.46
Ag_3Sb	24.63	24.18	24.85	24.32	25.47	24.58						
$MgZn_2$	17.93	18.19	18.35	18.70	18.75	19 09						
Ni_2Mg	17.80	18.75	18.58	19.53	19.00	20.22	19.36	21.12	19.57	21.27		
Co_2Sn	19.01	18.86										
Ni_3Sn	24.11	25.67										

schnitt für Ni_3Sn — 7.3%, Ni_2Mg — 6.0%, Cu_2Sb + 3.6% und Cu_3Sb + 4.5% betragen.

Die Abweichungen liegen in derselben Richtung wie bei SCHIMPFF, welcher in den Temperaturintervallen 18 bis −190°, 18 bis −79° und 18 bis −100° für Ni_3Sn −4.4%, Ni_2Ng −4.9%, Cu_2Sb +3.2% und Cu_3Sb +5.1% durchschnittliche Abweichung von dem berechneten Wert fand.

Tabelle 9.

Abweichung der mittleren spezifischen Wärme vom berechneten Werte in Prozenten des berechneten Wertes.

	18—100°	18—200°	18—300°	18—400°	18—500°	18—600°
Cu_2Mg	− 1.5%	− 1.3%	− 1.2%	− 0.2%	+ 1.1%	
Cu_3Al	− 1.3	− 1.3	− 1.0	− 1.0	− 0.4	
$CuAl$	− 1.2	− 1.3	− 1.0	− 0.7		
$CuAl_2$	− 0.2	− 0.3	− 0.5	− 0.1	− 0.6	
Cu_3Sb	+ 4.8	+ 5.0	+ 4.4	+ 4.1		
Cu_2Sb	+ 3.2	+ 3.5	+ 3.8			
$AgMg$	− 2.4	− 1.5	− 1.1	− 0.4	− 0.4	
Ag_3Al	0.0	+ 1.0	+ 1.7	+ 2.3	+ 1.1	0.0
Ag_2Al	+ 2.0	+ 2.4	+ 2.5	+ 2.9	+ 2.8	+ 1.9
Ag_3Sb	+ 1.7	+ 2.4	+ 3.6			
$MgZn_2$	− 1.5	− 1.9	− 1.7			
Ni_2Mg	− 5.0	− 4.9	− 6.0	− 8.3	− 8.0	
Co_2Sn	+ 0.8					
Ni_3Sn	− 6.1					

Die von mir berechneten Zahlen der obigen Tabelle 9 schließen sich den SCHIMPFFschen Angaben gut an; wie auch in der Arbeit von SCHIMPFF sind die mittleren Wärmekapazitäten der untersuchten Mg-Verbindungen — Cu_2Mg, $AgMg$, $MgZn_2$, Ni_2Mg — kleiner als die berechneten, und diejenigen der Sb-Verbindungen — Cu_3Sb, Cu_2Sb, Ag_3Sb — größer.[1] Eine Ausnahme macht der Wert c_{18}^{500} für Cu_2Mg, welcher 1.1% größer als der berechnete ist.

Aus der Tabelle SCHIMPFFS[2] für die prozentuale Abweichung der beobachteten Werte c_{18}^{t} von den berechneten zwischen den Tem-

[1] Eine Erklärung versucht SCHIMPFF in der oben zitierten Arbeit S. 292 zu geben, wonach es als nicht ausgeschlossen zu betrachten ist, daß das Verhalten der Mg-Verbindungen mit dem Umstande in Zusammenhang zu bringen ist, daß sie sich unter zum Teil recht erheblicher Wärmebildung bilden, wodurch die Gesamtenergie der einzelnen Komponenten in der Verbindung verringert wird. Es würde dies dem im Einstoffsystem auftretenden Unterschiede in den spezifischen Wärmen für die feste und flüssige Phase beim Schmelzpunkt entsprechen (TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen S. 25), wo erfahrungsgemäß der Phase mit dem höheren Energieinhalt auch die höhere spezifische Wärme zukommt.

[2] l. c. S. 290.

peraturen — 190 und 100° und aus der Tabelle 9 ergeben sich die prozentualen Abweichungen beim Cu_2Mg, Cu_3Al, $CuAl_2$, Cu_3Sb, Cu_2Sb, $MgZn_2$ und Co_2Sn nahezu konstant. Beim AgSb ist die Abweichung ebenfalls konstant, bis auf ein stärkeres Ansteigen zwischen 200 und 300°. Beim Ni_2Mg zeigt sich zwischen 300 und 400° eine größere negative Abweichung vom berechneten Wärmeinhalt; ein Steigen und Sinken zeigen die Abweichungen Ag_3Al und Ag_2Al. Beim CuAl und AgMg bemerkt man eine deutliche, wenn auch schwache Abnahme, während sich eine deutliche Veränderung beim Ni_3Sn zeigt, dessen negative Abweichungen sich weiter nach der negativen Richtung vergrößern.

Für die untersuchten Metallverbindungen beträgt die durchschnittliche Abweichung des beobachteten von dem nach der Mischungsregel berechneten Wertes der mittleren Wärmekapazität, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen 2.4%; sie ist bei den meisten der untersuchten Verbindungen ziemlich konstant und liegt bei über der Hälfte innerhalb der Fehlergrenze von 2%; die Abweichungen übersteigen im allgemeinen nicht 5%.

Außerdem sind in der Tabelle 10 für die Temperaturen — 150 bis 500° die wahren beobachteten Molekularwärmen und die nach der Neumann-Koppschen Regel aus den wahren spezifischen Wärmen der Metalle berechneten Molekularwärmen nebst ihren absoluten und prozentualen Differenzen zusammengestellt.

Bei den Verbindungen Cu_2Mg, Cu_3Al, Cu_3Sb, Cu_2Sb, $MgZn_2$ sind die Abweichungen unabhängig von der Temperatur, doch ist zu bemerken, daß diese Abweichungen beim Cu_2Mg zwischen 300 und 400° und beim Cu_3Al zwischen 400 und 500° sich mit der Temperatur ändern.

Beim Cu_2Sn verringern sich die positiven Abweichungen etwas und werden zwischen 100 und 200° negativ.

Nahezu unabhängig von der Temperatur sind auch die Abweichungen von Ag_3Sb bis auf das starke Anwachsen derselben, von 3.1% bei 200° auf 10.8% bei 300°; beim Ni_2Mg werden die Abweichungen mit der Temperatur bis 300° größer, fallen dann und bleiben zwischen 400 und 500° konstant.

Deutliche Abhängigkeit der Abweichungen von der Temperatur findet sich beim AgMg, CuAl und Ni_3Sn; die Abweichungen verändern sich fast stetig beim AgMg von −5.5% bei −150° bis +0.2% bei 500°, beim CuAl von −5.2% bei −150° bis +1.3% bei 400° und beim Ni_3Sn von 1.8% bei −150% bis −7.8% bei 100°.

Tabelle 10.

Abweichung der wahren Molekularwärme vom berechneten Werte.

	Molekul.-wärme	−150°	−100°	0°	100°	200°	300°	400°	500°
Cu_2Mg	beob.	12.81	14.73	17.13	17.95	18.65	19.45	20.69	
	berech.	12.88	14.89	17.37	18.11	18.68	19.29	19.78	
	Differenz	− 0.07	− 0.16	− 0.24	− 0.16	− 0.03	+ 0.16	+ 0.91	
	%	− 0.06	− 1.1	− 1.4	− 0.9	− 0.2	+ 0.8	+ 4.6	
Cu_3Al	beob.	16.28	19.08	22.60	23.82	24.73	25.43	26.26	27.46
	berech.	16.58	19.48	23.00	23.98	24.76	25.52	26.07	26.71
	Differenz	− 0.30	− 0.40	− 0.40	− 0.16	− 0.03	− 0.09	+ 0.19	+ 0.75
	%	− 1.8	− 2.0	− 1.7	− 0.7	− 0.1	− 0.4	+ 0.7	+ 2.8
CuAl	beob.	7.58	9.10	11.10	11.88	12.36	12.82	13.32	
	berech.	8.00	9.52	11.42	12.02	12.48	12.88	13.15	
	Differenz	− 0.42	− 0.42	− 0.32	− 0.14	− 0.12	− 0.06	+ 0.17	
	%	− 5.2	− 4.4	− 2.8	− 1.1	− 1.0	− 0.5	+ 1.3	
$CuAl_2$	beob.	11.70	14.07	17.04	17.98	18.67	19.20	19.61	19.92
	berech.	11.71	14.07	17.05	18.06	18.82	19.44	19.84	20.27
	Differenz	− 0.01	0	− 0.01	− 0.08	− 0.15	− 0.24	− 0.23	− 0.35
	%	− 0.1	0	− 0.1	− 0.4	− 0.8	− 1.2	− 1.1	− 1.7
Cu_3Sb	beob.	19.44	21.60	24.28	25.33	26.01	26.73	27.66	
	berech.	17.82	20.33	23.31	24.06	24.71	25.42	26.03	
	Differenz	+ 1.62	+ 1.27	+ 0.97	+ 1.27	+ 1.30	+ 1.31	+ 1.63	
	%	+ 9.0	+ 6.2	+ 4.1	+ 5.2	+ 5.2	+ 5.1	+ 6.2	
Cu_2Sb	beob.	14.40	15.99	17.97	18.79	19.32	19.94		
	berech.	13.53	15.35	17.52	18.08	18.57	19.10		
	Differenz	+ 0.87	+ 0.64	+ 0.45	+ 0.71	+ 0.75	+ 0.84		
	%	+ 6.4	+ 4.1	+ 2.6	+ 3.9	+ 4.0	+ 4.4		
AgMg	beob.	8.76	9.90	11.36	12.02	12.46	12.88	13.26	13.79
	berech.	9.27	10.39	11.80	12.23	12.54	12.91	13.26	13.81
	Differenz	− 0.51	− 0.49	− 0.44	− 0.21	− 0.08	− 0.03	0	− 0.02
	%	− 5.5	− 4.7	− 3.7	− 1.7	− 0.6	− 0.2	0	− 0.2
Ag_3Al	beob.	19.08	20.92	23.36	24.56	25.40	26.14	26.73	27.43
	berech.	18.62	20.92	23.66	24.28	24.76	25.31	25.89	27.16
	Differenz	+ 0.46	0	− 0.30	+ 0.28	+ 0.64	+ 0.83	+ 0.84	+ 0.27
	%	+ 2.5	0	− 1.3	+ 1.2	+ 2.6	+ 3.0	+ 3.2	+ 1
Ag_2Al	beob.	13.77	15.45	17.70	18.53	19 07	19.58	20.18	21.08
	berech.	13.65	15.46	17.65	18.20	18.62	19.06	19.49	20.38
	Differenz	+ 0.12	− 0.01	+ 0.05	+ 0.33	+ 0.45	+ 0.52	+ 0.69	+ 0.70
	%	+ 0.9	0	+ 0.3	+ 1.8	+ 2.4	+ 2.7	+ 3.5	+ 3.5
Ag_3Sb	beob.	20.48	22.44	24.52	24.85	25.47	27.95		
	berech.	19.86	21.67	23.97	24.36	24.71	25.21		
	Differenz	+ 0.62	+ 0.77	+ 0.55	+ 0.49	+ 0.76	+ 2.74		
	%	+ 3.1	+ 3.5	+ 2.3	+ 2.0	+ 3.1	+10.8		
$MgZn_2$	beob.	13.71	15.27	17.37	18.31	19.15	20.05		
	berech.	13.98	15.57	17.71	18.69	19.44	20.05		
	Differenz	− 0.27	− 0.30	− 0.34	− 0.38	− 0.29	0		
	%	− 1.9	− 1.9	− 1.9	− 2.0	− 1.5	0		
Ni_2Mg	beob.		14.18	16.80	18.50	19.64	20.19	20.70	20.99
	berech.		14.51	17.91	19.45	20.92	22.05	21.46	21.77
	Differenz		− 0.33	− 1.11	− 0.95	− 1.28	− 1.86	− 0.76	− 0.78
	%		− 2	− 6.3	− 4.9	− 6.1	− 8.4	− 3.5	− 3.6

Tabelle 10 (Fortsetzung).

	Molekul.-wärme	−150°	−100°	0°	100°	200°	300°	400°	500°
Co_2Sn	beob.	13.56	15.42	18.12	19.53				
	berech.	13.30	15.29	18.04	19.48				
	Differenz	+ 0.26	+ 0.13	+ 0.08	+ 0.05				
	%	+ 2.0	+ 0.9	+ 0.4	+ 0.3				
Ni_3Sn	beob.	17.24	19.72	23.16	24.67				
	berech.	16.93	20.12	24.56	26.75				
	Differenz	+ 0.30	− 0.40	− 1.40	− 2.08				
	%	+ 1.77	− 2.0	− 5.7	− 7.8				

Das Neumann-Koppsche Gesetz hat sich somit auch für höhere Temperaturen zwar nicht als streng gültig erwiesen, doch hat es den Anspruch auf ein Näherungsgesetz. Die prozentualen Abweichungen der beobachteten Wärmekapazitäten von den aus den Atomwärmen der Komponenten berechneten sind für etwa die Hälfte der untersuchten Verbindungen nahezu unabhängig von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der gefundenen wahren Atomwärme der Metalle und Metallverbindungen von der Temperatur.

Im folgenden sind die Resultate hinsichtlich der Metalle und Metallverbindungen zusammengestellt. Tabelle 11 enthält die wahren Atomwärmen der Metalle, die für die im Kopf der Tabelle stehenden Temperaturen gelten. Tabelle 12 gibt die wahren Atomwärmen der Metallverbindungen; als Atomwärme ist die Molekularwärme dividiert durch die Anzahl der in dem Molekül vorhandenen Atome bezeichnet.

Tabelle 11.

Wahre Atomwärme der Metalle.

	50°	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Mg	5.99	6.15	6.40	6.66	6.86	7.03	
Al	5.84	6.04	6.34	6.56	6.70	6.87	
Cr	5.63	6.05	6.25	6.30	6.50	6.99	7.81
Fe		6.43	7.00	7.49	7.86	8.25	
Ni	6.34	6.65	7.26	7.75	7.30	7.37	7.40
Co	6.09	6.34	6.73	7.08	7.60	8.14	
Cu	5.88	5.98	6.14	6.32	6.45	6.63	6.87
Zn	6.10	6.26	6.52	6.65	6.74		
Ag	6.03	6.08	6.14	6.25	6.43	6.70	7.07
Sn	6.59	6.80					
Sb	6.01	6.12	6.29	6.46	6.68	7.12	
Pb	6.33	6.50	6.87	7.08			
Bi	6.18	6.32	6.59				

Tabelle 12.
Wahre Atomwärme der Metallverbindungen.

	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Cu_2Mg	5.98	6.22	6.48	6.89		
Cu_3Al	5.95	6.18	6.36	6.56	6.86	
CuAl	5.94	6.18	6.41	6.66		
$CuAl_2$	5.99	6.22	6.40	6.54	6.64	
Cu_3Sb	6.33	6.50	6.68	6.91		
Cu_2Sb	6.26	6.44	6.65			
AgMg	5.89	6.23	6.44	6.63	6.89	7.07
Ag_3Al	6.14	6.35	6.54	6.68	6.86	7.00
Ag_2Al	6.17	6.36	6.53	6.73	7.03	7.40
Ag_3Sb	6.21	6.37	6.99			
$MgZn_2$	6.10	6.38	6.68	7.48		
Ni_2Mg	6.17	6.55	6.73	6.90	6.98	7.12
Co_2Sn	6.51	6.92	7.10	7.33	7.46	7.60
Ni_3Sn	6.17	6.43	6.70	6.95	7.18	7.39
FeSi	6.16	6.48	6.74	6.93	7.11	7.25
NiSi	5.73		6.39	6.64	6.85	7.04
Ni_2Si	5.77	6.07	6.27	6.40	6.59	6.67
Mg_2Si	5.78		6.31			6.79

Außerdem sind die wahren Atomwärmen in den Figg. 5, 6, 7, 8 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt worden.

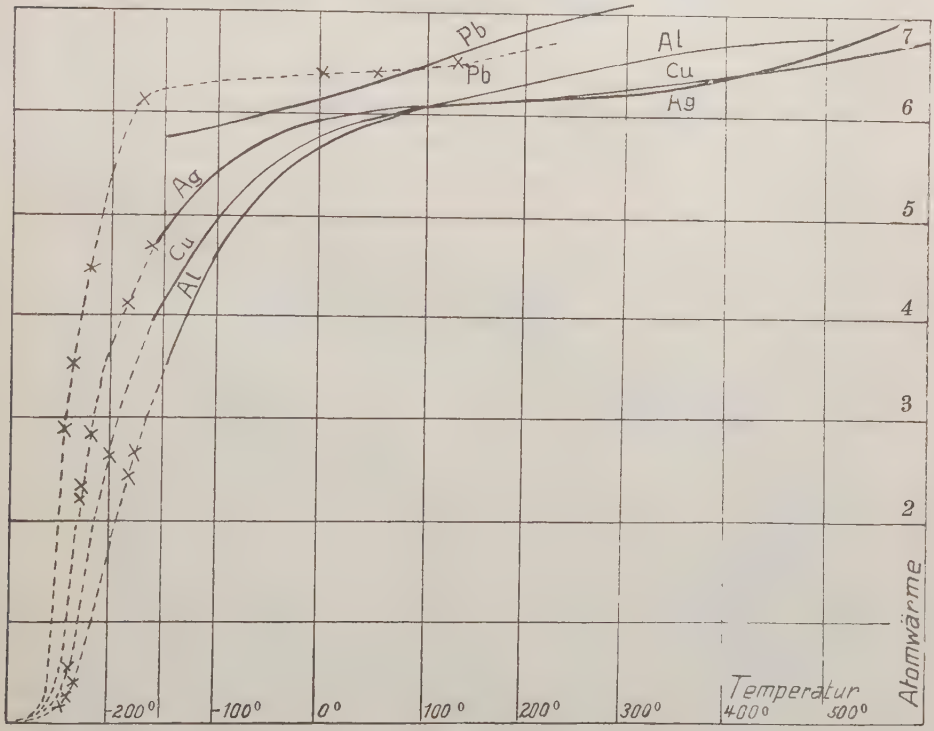

Fig. 5.

Fig. 5 gibt uns die wahren Atomwärmen des Bleis, Aluminiums, Kupfers und Silbers in Abhängigkeit von der Temperatur von fast dem absoluten Nullpunkt bis fast 800° absoluter Temperatur.

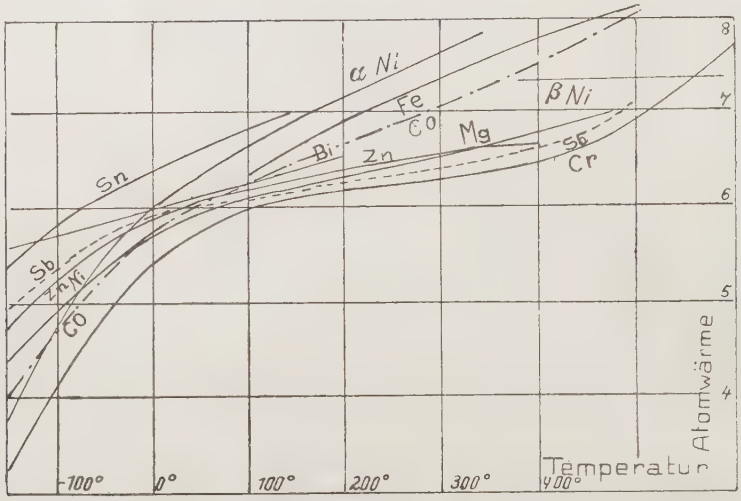

Fig. 6.

Die Bestimmungen bei ganz tiefen Temperaturen, die mit Kreuzen bezeichnet sind, sind von Nernst und teils auch im Nernstschen Institut ausgeführt worden.[1] Durch die voll aus-

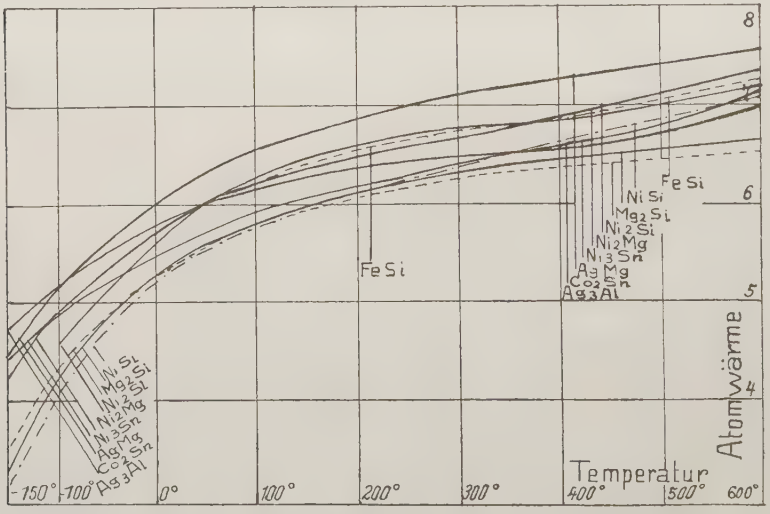

Fig. 7.

[1] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 821.

gezeichneten Kurvenstücke sind die Bestimmungen von SCHIMPFF und mir verbunden worden.

Die SCHIMPFFschen Bestimmungen schließen sich den NERNSTschen gut an. Beim Blei schneiden sich die gestrichelte Kurve der wahren Atomwärme mit der voll ausgezogenen; die gestrichelte Kurve ist durch die von NERNST[1] zwischen — 250° und 183°, von

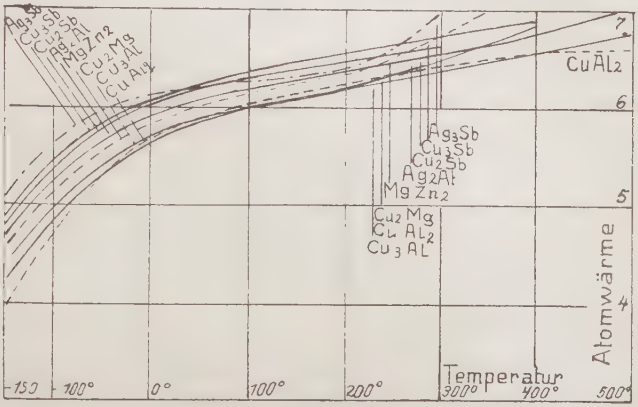

Fig. 8.

KOREF[1] bei — 173° und 0° und von MAGNUS[2] bei 59 und 136° bestimmten Punkte gelegt worden.

Beim Silber sind die von MAGNUS bei 262 und 316° bestimmten Atomwärmen um 4 und 6% größer als die von mir bestimmten Werte, doch sind meine Werte nur um 1% kleiner als die von TILDEN[3] gefundenen.

Die wahren Atomwärmen in Abhängigkeit von der Temperatur bilden sowohl für die reinen Metalle, als auch für die Metallverbindungen ein ziemlich eng begrenztes Kurvenbündel (Figg. 5, 6, 7, 8). Die Krümmung aller Kurven ist zwischen — 100° und 0° am stärksten, bei Temperaturen oberhalb 100° verlaufen sie bei den Metallen mit Ausnahme der Kurven für Silber, Antimon, Chrom und Nickel[4] ziemlich geradlinig.

[1] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 821; *Berl. Ber.* **12** (1910), 247. 262; **13** (1911), 306; **22** (1911), 492.

[2] *Z. f. Elektrochem.* **16** (1910), 269; *Ann. Phys.* **31** (1910), 597.

[3] l. c.

[4] Nickel hat bei 352° einen Umwandlungspunkt und ändert seinen Wärmeinhalt diskontinuierlich. Merkwürdigerweise hat die bei höheren Temperaturen stabile β-Form eine kleinere spezifische Wärme als die α-Form. Die Umwandlungswärme, welche ich nicht bestimmt habe, ist neuerdings von WERNER, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), zu 0.013 cal/g gefunden worden.

Für die untersuchten Metalle ergeben sich die folgenden Grenzen des Kurvenbündels, innerhalb deren die wahren Atomwärmen schwanken.

Bei	100°	200°	300°	400°	500°
zwischen	6.80(Sn)	7.26(Ni)	7.75(Ni)	7.86(Fe)	8.25(Fe)
und	5.98(Cu)	6.14(Ag)	6.25(Ag)	6.43(Ag)	6.63(Cu)
Diff.	0.82	1.12	1.50	1.43	1.62

Ganz ähnlich wie bei den Metallen verhalten sich auch die wahren Atomwärmen bei den Metallverbindungen. Auch hier ändert sich die wahre Atomwärme oberhalb 100° fast linear mit der Temperatur; nur bei Ag_3Sb wächst die Atomwärme bei 300° stärker an, und dasselbe trifft für die Verbindungen $MgZn_2$ und Cu_2Mg bei 400° zu. Das Kurvenbündel, innerhalb welchem die Kurven der Atomwärme der untersuchten Metallverbindungen verlaufen, wird nach oben zu von der Kurve Co_2Sn, nach unten hin durch die Atomwärme von NiSi bei 100° und die Kurve von Ni_2Si zwischen 200 und 600° begrenzt. Die Grenzen, zwischen denen die wahren Atomwärmen der untersuchten Metallverbindungen liegen, sind bei den Temperaturen oberhalb 100° folgende:

Bei	100°	200°	300°	400°	500°	600°
	6.51	6.92	7.10	7.33	7.46	7.60
	5.73	6.07	6.27	6.40	6.59	6.67
Diff.	0.78	0.85	0.83	0.93	0.87	0.93

Man darf wohl sagen, daß im allgemeinen sowohl bei den untersuchten Metallen als auch bei den Metallverbindungen die wahren Atomwärmen oberhalb 100° in der Regel sehr angenähert linear von der Temperatur abhängen.

Berechnung der Atomwärme bei konstantem Volumen.

Auf Grund der Quantentheorie hat zuerst Einstein[1], dann aber besonders Nernst[2] eine Theorie der spezifischen Wärme entwickelt, welche den Abfall bei tiefen Temperaturen erklärt und für die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen den Grenzwert 5.97 gibt. Es fragt sich, ob die Erfahrung einen solchen Grenzwert zuläßt.

Hierzu ist zu bemerken, daß die Theorie konstanten Grenzwert für die Atomwärme bei konstantem Volumen und nicht für die Atomwärme bei konstantem Druck fordert. Aus den beobachteten Atomwärmen C_p bei konstantem Druck kann die Atomwärme bei konstantem Volumen C_v nach der bekannten Gleichung

[1] *Drudes Ann. d. Phys.* **11** (1903), 170 f.; **22** (1907), 184.
[2] l. c.

(1) $$C_p - C_v = -T\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2$$

berechnet werden. Da der kubische Ausdehnungskoeffizient

$$3\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

und der Kompressibilitätskoeffizient

$$\psi = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

ist, so folgt aus der Gleichung (1):

(2) $$C_p - C_v = T \cdot \left(\frac{1}{v\,\psi}\right) \cdot (3\alpha v)^2 = T\frac{v}{\psi}(3\alpha)^2$$

Die Abhängigkeit der in der Gleichung (2) vorkommenden Größen Volumen, Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient von der Temperatur ist für die Metalle nicht genügend bekannt, um die Differenz $C_p - C_v$ genau zu berechnen. Nur unter mehr oder weniger genau geltenden Annahmen ist die Auswertung dieser Differenz möglich, und zwar ist nach dieser Überschlagsrechnung für eine Reihe von Metallen — Al, Mg, Cu, Ag, Zn, Sb — die Möglichkeit vorhanden, daß die Atomwärmen C_v dem Grenzwert 5.97 zustreben, wohingegen es bei den Metallen Fe, Ni, Bi, Sn, Co, Cr fraglich ist, ob die Atomwärmen C_v den Grenzwert 5.97 annehmen.

Einmal ist für die Metalle Ag, Cu, Al, Fe, Ni, für welche die Ausdehnung mit der Temperatur von F. Henning[1] und für Nickel auch von Colby[2] bestimmt wurde, die Annahme gemacht, daß sich das Volumen in derselben Weise wie der Kompressibilitätskoeffizient mit der Temperatur ändert, daß also das Verhältnis $\left(\frac{v}{\psi}\right)$, zu dessen Berechnung die Beobachtungen des Kompressibilitätskoeffizienten von Ricards[3] benutzt wurden, unabhängig von der Temperatur ist.

Für die übrigen Metalle ist ferner noch die Annahme gemacht, daß $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$ unabhängig von der Temperatur ist, so daß die Gleichung (2) die Gestalt annimmt

$$C_p - C_v = T C_p^2 \left[\left(\frac{v}{\psi}\right) \cdot \left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)^2\right] = T C_p^2 A$$

---

[1] *Z. f. Elektrochem.* **13** (1907), 519.

[2] *Drudes Ann. d. Phys.* **22** (1907).

[3] *Phys. Rev.* **30** (1910), 506—521.

Tabelle 13.

Atomwärmen bei konstantem Volumen C_v.

Atomwärmen		-100^0	0^0	100^0	200^0	300^0	400^0	500^0	600^0
Ag	C_p	5.46	5.95	6.08	6.14	6.25	6.43	6.70	7.07
	$C_p - C_v$	0.14	0.25	0.38	0.49	0.64	0.82	1.04	1.33
	C_v	5.32	5.70	5.70	5.65	5.61	5.61	5.66	5.74
Cu	C_p	4.98	5.79	5.98	6.14	6.32	6.45	6.63	6.87
	$C_p - C_v$	0.10	0.25	0.30	0.40	0.54	0.67	0.86	1.09
	C_v	4.88	5.54	5.68	5.74	5.78	5.78	5.77	5.78
Al	C_p	4.54	5.63	6.04	6.34	6.56	6.70	6.87	
	$C_p - C_v$	0.08	0.19	0.35	0.49	0.81	1.00	1.20	
	C_v	4.46	5.44	5.69	5.85	5.75	5.70	5.67	
Fe	C_p			6.43	7.00	7.49	7.86	8.25	
	$C_p - C_v$			0.23	0.31	0.44	0.59	0.79	
	C_v			6.20	6.69	7.05	7.27	7.46	
Ni	C_p	4.79	6.06	6.65	7.26	7.75	7.30	7.37	7.40
	$C_p - C_v$	(0.07)	(0.18)	0 35	0.54	0.76	0.92	1.07	1.22
	C_v			6.30	6.72	6.99	6.38	6.30	6.18
		(4.72)	(5.88)	(6.31)	(6.79)	(7.07)	(6.45)	(6.32)	(6.17)

worin A gleich dem in Klammern stehenden Ausdruck

$$\left[\left(\frac{v}{\psi}\right)\cdot\left(\frac{3\,\alpha}{C_p}\right)^2\right]$$

für jedes Metall eine individuelle Konstante ist.

Für Kobalt und Chrom konnte auch die Konstante A nicht berechnet werden, weil Ausdehnung und Kompressibilität für beide nicht bestimmt sind. Nernst gibt zur Berechnung der konstanten A die Beziehung $A = 0{,}0214\cdot\frac{1}{T_s}$, wonach A der Schmelztemperatur des betreffenden Metalls umgekehrt proportional ist.[1]

Die für Ag, Cu, Al, Fe, Ni berechneten Atomwärmen bei konstantem Volumen C_v sind in Tabelle 13 zusammengestellt, in der zugleich die Atomwärmen C_p und die Differenzen $C_p - C_v$ angegeben sind.

Für Nickel sind zur Berechnung der Differenz $C_p - C_v$ die Ausdehnungskoeffizienten von Colby[2] zwischen 200 und 400^0 und die aus diesen extrapolierten Werte bei 100, 500 und 600^0 benutzt. In Klammern darunter sind die Werte C_v angegeben, welche sich mittels der Henningschen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten ergaben.

Die für die übrigen Metalle — Mg, Zn, Sn, Sb, Pb, Bi, Cr, Co — berechneten Atomwärmen C_v sind in der Tabelle 14 zusammengestellt;

[1] *Z. f. Elektrochem.* **17** (1911), 819.

[2] l. c.

Tabelle 14.

Atomwärmen bei konstantem Volumen C_v.

Temp. in °	Mg $A \cdot 10^5 = 2.0$		Zn $A \cdot 10^5 = 2.3$		Sn $A \cdot 10^5 = 2.2$		Sb $A \cdot 10^5 = 0.46$		Pb $A \cdot 10^5 = 2.96$		Bi $A \cdot 10^5 = 0.69$		Cr $A \cdot 10^5 = 1.2$		Co $A \cdot 10^5 = 1.1$	
	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v
-100	4.93	4.85	5.32	5.21	5.75	5.62	5.39	5.37	5.86	5.68	5.67	5.63	4.13	4.09	4.77	4.71
0	5.79	5.61	5.96	5.74	6.38	6.14	5.94	5.90	6.14	5.83	6.06	5.99	5.44	5.34	5.83	5.73
100	6.15	5.86	6.26	5.91	6.80	6.41	6.12	6.05	6.50	6.03	6.32	6.22	5.84	5.69	6.34	6.18
200	6.40	6.01	6.52	6.06			6.29	6.20	6.87	6.21	6.59	6.45	6.05	5.84	6.73	6.50
300	6.66	6.15	6.65	6.07			6.46	6.35	7.08	6.23			6.30	6.03	7.08	6.76
400	6.86	6.23	6.74	6.02			6.68	6.54					6.50	6.10	7.60	7.17
500	7.03	6.27					7.12	6.94					6.99	6.54	8.14	7.58
600													7.81	7.17		

die zur Berechnung von $C_p - C_v$ benutzten Konstanten $A = \left(\frac{v}{\psi}\right) \cdot \left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)^2$ sind für jedes Metall mit angegeben worden.

Für die in den Tabellen 13 und 14 berechneten Atomwärmen C_v ergibt sich folgendes. Beim Aluminium[1], Kupfer und Silber ist ein Grenzwert erreicht, welcher ca. 4 % kleiner als der theoretische Wert ist. Dieser Grenzwert ist beim Aluminium zwischen 100 und 500° im Durchschnitt 5.76, beim Kupfer zwischen 0 und 600° 5.76 und beim Silber zwischen 0 und 600° 5.68.

Beim Zink ist der gefundene Grenzwert 6.05 zwischen den Temperaturen 200 und 400° nahezu identisch mit dem theoretischen Wert.

Auch beim Blei und Magnesium ist die Annahme eines Grenzwertes noch möglich, beim Blei zwischen 200 und 300°, beim Magnesium zwischen 400 und 500°, und zwar ist er bei beiden Metallen 5 % größer als der theoretische Wert 5.97.

Beim Eisen ist zwar auch der Kurvenverlauf der Atomwärme konkav zur Temperaturachse, jedoch wird der Grenzwert 5.97 weit überschritten, was ebenfalls beim Zinn und beim Wismut der Fall ist. Von dem Grenzwert 5.97 weichen ferner noch die Atomwärmen beim Kobalt und Chrom stark ab, ob hier die Möglichkeit eines Grenzwertes vorhanden ist, muß dahingestellt bleiben.

Nickel nimmt eine Sonderstellung ein. Die Atomwärme C_v hat bis zum Umwandlungspunkt den theoretischen Wert schon weit um ca. 17 % überschritten; sie ist nach der Umwandlung merklich kleiner und verringert sich dann mit der Temperatur; die Atomwärme für 600° ist nur noch 3.7 % größer als der theoretische Wert.

[1] Die mittlere spezifische Wärme steigt beim Aluminium zwischen 500 und 600° bedeutend an, so daß der Verlauf der Atomwärme in diesem Intervall ein anderer wird.

Es ist noch zu untersuchen, wie sehr die gemachten Annahmen von den wirklichen Werten abweichen können.

Zunächst ist das Verhältnis vom Volumen- zum Krompressibilitätskoeffizienten $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ unabhängig von der Temperatur angenommen worden. Genau berechnen läßt sich das Verhältnis $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ vorläufig nicht, da nur wenige Messungen über die Abhängigkeit der Kompressibilitätskoeffizienten von der Temperatur vorliegen, welche einen sicheren Schluß auf diesen Wert bei höheren Temperaturen zulassen.

Aus angenähert linearen Extrapolationen der Henningschen Werte[1] für die lineare Ausdehnung bis über 600° und den Grüneisenschen Beobachtungen[2] für den Kompressibilitätskoeffizienten bei den Temperaturen — 190°, 17 und 100° ergibt sich als durchschnittliche Zunahme des Volumens pro 100° beim Ag 0.72%, Cu 0.48%, Al 0.8%, Fe 0.84%, des Kompressibilitätskoeffizienten pro 100° beim Ag 4.9%, Cu 3.4%, Al 8.4% und Fe 2.86% der ursprünglichen Werte, hierbei ist die Zunahme bei tiefen Temperaturen etwas geringer, bei höheren Temperaturen etwas größer als der angegebene prozentuale Wert.

Der Kompressibilitätskoeffizient steigt also stärker als das Volumen mit der Temperatur an, so daß das Verhältnis $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ mit der Temperatur abnimmt. Die prozentuale Abnahme von $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ pro 100° vom ursprünglichen Werte ergibt sich beim Silber zu 3.2%, beim Kupfer zu 2.47%, beim Aluminium zu 5.4% und beim Eisen zu 2.1%.

Hieraus folgt, daß die nach der Formel $C_p - C_v = T\,(3\alpha)^2 \cdot \left(\frac{v}{\psi}\right)$ berechneten Werte $C_p - C_v$ unter der Voraussetzung, daß $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ von der Temperatur unabhängig sei, besonders bei hohen Temperaturen zu groß ausgefallen sind.

Berücksichtigt man die Abnahme von $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ mit der Temperatur, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Atomwärmen C_v.

---

[1] l. c.

[2] *Ann. d. Phys.* **33** (1910), 75 u. 1264, *Tables Annuelles* **1** (1910), 1.

Tabelle 15

Atomwärmen C_v.

Temp.	100°	200°	300°	400°	500°	600°
Ag	5.71	5.68	5.67	5.68	5.91	6.06
Cu	5.69	5.76	5.82	5.85	5.88	5.94
Al	5.71	5.90	5.88	5.92	5.99	
Fe	6.21	6.70	7.08	7.32	7.54	

Für die drei Metalle Ag, Cu, Al nähert sich die Atomwärme dem theoretischen Grenzwert 5.97, allerdings mit der Ausnahme, daß die Atomwärmen C_v beim Silber zwischen 500 und 600° stärker ansteigen; beim Eisen wird der Wert 5.97 stark überschritten.

Für die übrigen Metalle — Mg, Zn, Sb, Sn, Pb, Bi — sind die Annahmen gemacht, daß sowohl das Verhältnis vom Atomvolumen zum Krompressibilitätskoeffizienten wie auch dasjenige der kubischen Ausdehnung zur Atomwärme von der Temperatur unabhängig sind, doch fand ich keine Messungen, um den bei diesen Annahmen gemachten Fehler zu beurteilen.

Wahrscheinlich wird $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ ebenso wie beim Ag, Cu, Al, Fe mit der Temperatur abnehmen, wohingegen $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$ schwach zunehmen wird, wie es nach Grüneisen[1] für die Metalle Aluminium, Eisen, Kupfer, Palladium, Silber, Iridium und Platin der Fall ist; ebenso verhalten sich die aus den Henningschen Beobachtungen des Ausdehnungskoeffizienten 3α und den gefundenen Werten C_p berechneten Quotienten $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$, und zwar beträgt der Anstieg pro 100° beim Ag etwa 0.8%, Cu 1.1%, Al 3.2% und Fe annähernd 0%.

Da sich nun die Quotienten $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$ und $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ für die Metalle Mg, Zn, Sn, Sb, Pb, Bi, Cr, Co ähnlich wie bei den übrigen Metallen verhalten werden, d. h., daß wahrscheinlich $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ mit der Temperatur abnehmen und $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$ schwach zunehmen wird, so heben sich in dem Produkt $\left[\left(\frac{v}{\psi}\right)\cdot\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)^2\right]$ die vorläufig nicht zu ermittelnden Fehler, welche bei der Annahme, daß die Quotienten $\left(\frac{v}{\psi}\right)$ und $\left(\frac{3\alpha}{C_p}\right)$ von der Temperatur unabhängig seien, gemacht worden sind, teilweise auf.

[1] *Drudes Ann. d. Phys.* **26** (1908), 211.

Für die untersuchten Metallverbindungen sind Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizient nicht bekannt, und infolgedessen ist eine annähernd genaue Berechnung für Atomwärme bei konstantem Volumen nicht möglich.

Zusammenfassung.

Es wurde die spezifische Wärme von 15 Metallen und 18 Metallverbindungen nach der Mischungsmethode bis zu Temperaturen von 600° bestimmt.

Aus den erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen wurden dann die wahren spezifischen Wärmen graphisch ermittelt und in Tabellen für 100, 200, 300, 400, 500 und 600° zusammengestellt.

Die für die Metalle gefundenen Resultate sind in einer tabellarischen Übersicht mit denen anderer Beobachter verglichen worden. In den Intervallen 18—100°, 18—200° und 18—300° zeigt sich vom Mittel eine durchschnittliche Abweichung von 0.8%. Die größten Abweichungen wachsen bis zu 5%, doch stimmen hier meine Werte mit einem Teil anderer Autoren nahezu überein. Bei höheren Temperaturen nehmen die Abweichungen im allgemeinen zu — sie betragen in dem höchst untersuchten Intervall 18—600° durchschnittlich 2.9%.

Die Abhängigkeit der gefundenen Atomwärmen bei konstantem Druck von der Temperatur ist sowohl bei den reinen Metallen wie bei den Metallverbindungen oberhalb 100° im allgemeinen nahezu linear.

Es wurde der Einfluß berechnet, den die durch Überwindung äußerer und innerer Kräfte bei der Ausdehnung geleistete Arbeit auf den Wärmeinhalt hat und die Differenz $C_p - C_v$ zwischen den gefundenen Atomwärmen bei konstantem Druck und Volumen berechnet.

Obwohl hierbei verschiedene Annahmen gemacht werden mußten, deren möglicher Fehler untersucht wurde, kann, wenn nicht sicher, so doch höchstwahrscheinlich angenommen werden, daß eine Reihe der Metalle — Al, Mg, Cu, Ag, Zn, Sb — dem Grenzwert 5.97 mehr oder weniger zustreben, wohingegen es bei den Metallen — Fe, Ni, Bi, Sn, Co, Cr —, bei denen der Grenzwert stark überschritten wird, fraglich ist, ob die Atomwärmen C_v diesen Grenzwert annehmen können.

Der Kurvenverlauf der wahren Atomwärme ist bei den Metallverbindungen ähnlich wie bei den Metallen.

Der Grenzwert 5.97 wird von den gefundenen Atomwärmen C_p merkbar überschritten. Ob und für welche Metallverbindungen der Grenzwert 5.97 möglich ist, kann vorläufig nicht entschieden werden, da für die zur Berechnung von $C_p - C_v$ notwendigen Größen, Volumen, Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten bei den Metallverbindungen kaum Beobachtungen vorliegen.

Die Abweichung der spezifischen Wärme der Metallverbindungen von den nach der Mischungsregel berechneten liegt bei über der Hälfte innerhalb von 2%. Die Abweichungen sind ferner für einen großen Teil der untersuchten Verbindungen nahezu unabhängig von der Temperatur.

Da die vorkommenden Abweichungen von 5% im allgemeinen nicht überschreiten, so ist das Neumann-Koppsche Gesetz auch bei höheren Temperaturen annähernd gültig.

Zum Schluß möchte ich Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann für seinen freundlichen Rat meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Schübel, evangelischer Konfession, wurde am 18. März 1888 als Sohn des Zollbeamten Louis Schübel in Osternburg bei Oldenburg geboren. Meine Schulbildung genoß ich in Bremen auf der Oberrealschule, wo ich Ostern 1906 das Reifezeugnis erhielt. Ich widmete mich alsdann dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik, und zwar war ich immatrikuliert von Ostern 1906 bis Ostern 1907 in Heidelberg und von Ostern 1907 bis Ostern 1913 in Göttingen.

Ich habe teilgenommen an den Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Heidelberg: Cantor, Curtius, Koenigsberger, Peltzer, Quincke, Rathgen, Schmid, Thode;

in Göttingen: Carathéodory, Coehn, Fischer, Hilbert, Husserl, Klein, Kötz, Krüger, Levin, Minkowski †, Mügge, Müller, Pompeckj, Riecke, Runge, Schwarzschild, Tammann, Toeplitz, Voigt, Wallach.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.